

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO ABREU BON

**Elaboração e caracterização de revestimentos protetores depositados por
Pack Cementation em ligas de alumineto de titânio**

Lorena

2023

BRUNO ABREU BON

**Elaboração e caracterização de revestimentos protetores depositados por
Pack Cementation em ligas de alumineto de titânio**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Coorientador: Prof. Dr. Nabil Chaia

Versão Corrigida

Lorena

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Bon, Bruno Abreu

Elaboração e caracterização de revestimentos protetores depositados por Pack Cementation em ligas de alumineto de titânio / Bruno Abreu Bon; orientador Gilberto Carvalho Coelho - Versão Corrigida. - Lorena, 2023.
135 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2023

1. Ligas de titânio. 2. Pack cementation. 3. Oxidação em alta temperatura. 4. Cinética de crescimento. I. Título. II. Coelho, Gilberto Carvalho, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por me conceder o privilégio de realizar mais essa conquista em minha vida, não me desamparando nas dificuldades enfrentadas ao longo de todo o Mestrado.

A minha família e todos os amigos que sempre me deram força para continuar, ao acolhimento quando necessário, fazendo-se presente em todos os momentos, inclusive nos pedidos de orações pela minha saúde e sucesso na carreira.

Agradeço imensamente a minha professora de graduação Doutora Belmira, que me incentivou a continuar com os estudos, apresentando-me o DEMAR-EEL-USP e todos que naquele momento faziam parte.

A Universidade de São Paulo representada pelo CPG/PPGEM/DEMAR, onde eu fui muito bem recebido por todos. Também pela estrutura laboratorial que permitiu a execução de toda a demanda experimental da pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho que aceitou o desafio da minha orientação, onde acreditou no potencial que eu tinha para iniciar e finalizar a Pós. Sou muito grato por sua orientação, estando sempre disposto a passar, por incansáveis vezes, um pouco do seu conhecimento.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Nabil Chaia, por aceitar a orientação conjunta, passando-me os conhecimentos teóricos e práticos necessários para a execução e interpretação dos resultados da pesquisa, sendo um profissional dedicado e empenhado para o sucesso da nossa instituição.

Aos bons relacionamentos interpessoais que a instituição me proporcionou como os professores, discentes da pós-graduação e graduação, aos técnicos de laboratório e demais funcionários.

Ao CAPES pela bolsa concedida, sendo um incentivo necessário e indispensável para se manter e ter essa dedicação exclusiva ao longo da pós-graduação.

*“O sucesso é gostar de si mesmo,
gostar do que faz e gostar de como fazê-lo”.*

(Maya Angelou)

RESUMO

BON, B. A. **Elaboração e caracterização de revestimento protetores depositados por *pack cementation* em ligas de alumineto de titânio.** 135 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2023.

As ligas γ -TiAl têm sido estudadas como materiais promissores em motores e turbocompressores nas indústrias aeroespaciais, principalmente em substituição às ligas e superligas à base de níquel. Alta resistência mecânica e baixa densidade são algumas das suas boas propriedades. Porém, a baixa resistência à oxidação limita as suas aplicações em temperatura superiores a 750 °C. Neste sentido, o presente trabalho visou a reprodução da liga comercial TNM[®]-B1 como substrato a ser revestido pelo processo *Pack Cementation*, a fim de melhorar sua resistência à oxidação. Os substratos γ -TiAl foram revestidos com ligas doadoras Al-Hf, Al-Y₂O₃, Si-B e Si-Ge, preparadas a partir da mistura das suas substâncias puras ou cominuídas após processo de fusão. As amostras foram caracterizadas com auxílio das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura acoplado à espectroscopia por energia dispersiva. O substrato sem revestimento no seu estado bruto de fusão e o tratado termicamente (1200 °C/2 h) apresentaram composição atômica muito próxima da liga comercial. Revestimentos obtidos a partir de cimentos contendo ligas doadoras Al-Hf ou Al-Y, apresentaram fases TiAl₃ e TiAl₂, com uma boa adesão entre revestimento/substrato, espessuras uniformes e livres de defeitos. Revestimentos com ligas doadoras à base de Si-B tiveram seu crescimento limitado pela formação da fase TiB₂. Os revestimentos com Si-Ge, resultaram em um revestimento de baixa qualidade metalúrgica, observando-se porosidades e trincas. Os comportamentos cinéticos dos revestimentos seguiram uma tendência de crescimento da espessura conforme tempos crescentes. Foram determinadas constantes do tipo parabólicas (k_p) para todos os revestimentos que utilizaram ligas doadoras preparadas a partir da mistura dos seus elementos puros em pós. Para os revestimentos com liga doadora Al-Hf preparada por processo de fusão e posterior cominuição, o seu k_p não foi calculado devido a ordem cinética resultante ter sido do tipo cúbica.

Palavras-chave: Ligas de titânio. Pack Cementation. Oxidação em alta temperatura. Cinética de crescimento.

ABSTRACT

BON, A. B. **Elaboration and characterization of protective coatings deposited by pack cementation in titanium aluminide alloys.** 135 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2023.

γ -TiAl alloys have been studied as promising materials in engines and turbochargers in the aerospace industries, mainly as a replacement for nickel-based alloys and superalloys. High mechanical strength and low density are some of its good properties. However, the low resistance to oxidation limits its applications at temperatures above 750 °C. In this sense, the present work aimed to reproduce the commercial alloy TNM[®]-B1 as a substrate to be coated by the Pack Cementation process, in order to improve its resistance to oxidation. The γ -TiAl substrates were coated with donor alloys Al-Hf, Al-Y₂O₃, Si-B and Si-Ge, prepared from a mixture of their pure substances or comminuted after a melting process. The samples were characterized using X-ray diffraction and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy. The uncoated substrate in its raw molten state and the heat-treated substrate (1200 °C/2 h) presented an atomic composition very close to the commercial alloy. Coatings obtained from cements containing Al-Hf or Al-Y donor alloys, presented TiAl₃ and TiAl₂ phases, with good adhesion between coating/substrate, uniform thicknesses and free from defects. Coatings with Si-B-based donor alloys had their growth limited by the formation of the TiB₂ phase. Coatings with Si-Ge resulted in a coating of low metallurgical quality, with porosities and cracks being observed. The kinetic behaviors of the coatings followed a trend of increasing thickness with increasing times. Parabolic constants (k_p) were determined for all coatings that used donor alloys prepared from a mixture of their pure elements in powder form. For coatings with an Al-Hf donor alloy prepared by a melting process and subsequent comminution, its k_p was not calculated because the resulting kinetic order was of the cubic type.

Keywords: Titanium alloys. Pack Cementation. High temperature oxidation. Growth kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Turbina a gás modelo PW6000 da Companhia MTU Aero Engines aplicado nos aviões modelo Airbus A318.....	21
Figura 2 – Influência dos elementos de liga no diagrama parcial de fases para ligas de titânio.....	26
Figura 3 - Diagrama parcial de fases de equilíbrio indicando as temperaturas de tratamento térmico para a formação da microestrutura em uma liga γ -TiAl	28
Figura 4 - Estrutura cristalina da fase γ -TiAl (a) e estrutura cristalina da fase α_2 -Ti ₃ Al (b)	29
Figura 5 – Microestrutura de uma liga γ -TiAl obtida por tratamentos térmicos dentro do campo monofásico (α) e bifásico ($\alpha + \gamma$).....	30
Figura 6 - Módulo de Young Específico versus Temperatura (a) e Resistência ao Escoamento Específico versus Temperatura (b) dos materiais estruturais e das ligas TiAl.....	32
Figura 7 – Corte vertical de um sistema multicomponentes para ligas x Ti- x Al-4Nb-1Mo-0.1B.....	34
Figura 8 – Diagrama de fases tridimensional para ligas da família TNM.....	35
Figura 9 – Microestruturas de uma liga 4822 e da liga TNM [®] -B1	36
Figura 10 - Propriedades termofísicas das ligas à base de titânio e das superligas à base de níquel: Coeficiente de expansão térmica (a); Capacidade térmica (b); Condutividade térmica (c)	38
Figura 11 – Localização da montagem da palheta em um motor CFM LEAP mostrando a variação da temperatura na peça (a) e ilustração da fixação da palheta na coroa (b).....	39
Figura 12 - Representação esquemática do mecanismo de formação da camada de óxido em um metal, sendo: adsorção do oxigênio (a); nucleação (b); crescimento lateral (c) e difusão no estado sólido (d).....	43
Figura 13 - Diagrama de Ellingham com a energia de Gibbs padrão (ΔG^0) para formação de óxidos em função da temperatura (°C).....	45

Figura 14 - Pressão de equilíbrio do oxigênio de sistemas selecionados de metais/óxido.....	46
Figura 15 – Esquema da formação das camadas de óxido após a difusão do oxigênio em titânio e aluminetos de titânio.....	47
Figura 16 – Representação esquemática do Processo Halide Active Pack Cementation.....	51
Figura 17 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Al	54
Figura 18 – Espessura da camada e fases presentes em função das diferentes atividades do alumínio na liga doadora devido a variação da composição de Cr-Al	55
Figura 19 – Representação esquemática do processo de aluminização em duas etapas	56
Figura 20 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Si	57
Figura 21 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental.....	61
Figura 22 - Modelo do código de identificação das amostras	62
Figura 23 - Lingotes γ -TiAl fundidos em um forno a arco.....	63
Figura 24 - Representação de um lingote com cortes no formato de cupons	64
Figura 25 -Representação de um cupom seccionado para caracterização DRX - Bruto de Fusão (a), MEV/EDS - Bruto de fusão (b), MEV/EDS – pós-tratamento térmico (c) e DRX - pós-tratamento térmico (d)	64
Figura 26 - Cupons dentro de um tubo de sílica selado sob vácuo	65
Figura 27 – Desenho esquemático de um tubo de sílica selado contendo o cimento e a amostra no seu interior	68
Figura 28 - Difratogramas comparativo entre os substratos L2AC e L2TT.....	73
Figura 29 - Micrografias das amostras L2AC (a) e L2TT (b).....	75
Figura 30 - Energia livre de Gibbs (kJ/mol) de formação para alguns ativadores considerando 1 mol de $Cl_{2(g)}/F_{2(g)}$	79

Figura 31 - Perfil logarítmico das pressões parciais dos haletos metálicos formados pelas reações entre o haleto ativador $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ com os elementos doadores a) Al-Hf e b) $Al-Y_2O_3$	81
Figura 32 - Perfil logarítmico das pressões parciais dos haletos metálicos formados pelas reações entre o haleto ativador LiF com os elementos doadores a) Si-B e b) Si-Ge	83
Figura 33 - Difrátogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTA em diferentes tempos, à 1000 °C, via HAPC para codeposição de Al-13Hf (%at.).....	90
Figura 34 – Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTA9, L2TTA16, L2TTA25 e L2TTA36	91
Figura 35 – Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTA16 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)	93
Figura 36 - Difrátograma do cupom revestido a uma temperatura de 1000 °C por 16h via HAPC para codeposição de Al-21,9Hf (%at.).....	95
Figura 37 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTB9, L2TTB16, L2TTB25 e L2TTB36	96
Figura 38 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTB16 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)	98
Figura 39 - Difrátogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTC em diferentes tempos, à 1000 °C, via HAPC para codeposição de $Al-10Y_2O_3$ (%mol)	100
Figura 40 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTC9, L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36	102
Figura 41 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTC9 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)	103
Figura 42 - Difrátogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTD em diferentes tempos à 1000 °C, via HAPC, para codeposição de Si-10B (%at.)	106
Figura 43 – Seção isotérmica dos sistemas ternários (a) Ti-Al-B à 1000 °C, calculado e (b) Ti-Si-B à 1250°C, determinada experimentalmente.....	107
Figura 44 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTD9, L2TTD16, L2TTD25 e L2TTD36	108

Figura 45 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTD9 (a) e L2TTD36 (b), indicando as falhas no revestimento	109
Figura 46 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTD36 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)	110
Figura 47 - Difractogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTE em diferentes tempos, à 1000 °C, via HAPC para codeposição de Si-10Ge (%at.).....	112
Figura 48 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Ge indicando a reação eutetóide	113
Figura 49 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTD36	114
Figura 50 - Modelo esquemático do fluxo de difusão na interface substrato/revestimento (a) e do efeito Kirkendall na formação de microvazios (b)	115
Figura 51- Diagrama de fases ternário do sistema Ti-Al-Si em plano isotérmico de 1200 °C, indicando a transição da liga TiAl para Ti_xSi_y	116
Figura 52 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTE36 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)	117
Figura 53 – Espessuras médias do revestimento em função do tempo para os cupons dos grupos L2TTA, L2TTB e L2TTC.....	119
Figura 54 – Perfil logarítmico da variação das espessuras dos revestimentos em função dos tempos para os grupos L2TTA, L2TTB e L2TTC	121
Figura 55 – Perfil linearizado da cinética de crescimento parabólico dos revestimentos em função da raiz do tempo para as amostras do grupo L2TTA e L2TTC	122
Figura 56 - Espessuras médias dos revestimentos em função do tempo para os cupons dos grupos L2TTD e L2TTE.....	124
Figura 57 - Perfil logarítmico da variação das espessuras dos revestimentos função dos tempos para os grupos L2TTD e L2TTE	125

Figura 58 - Perfil linearizado da cinética de crescimento parabólico dos revestimentos em função da raiz do tempo para as amostras do grupo L2TTD e L2TTE.....126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de ligas à base de alumínio de titânio, ligas convencionais de níquel e as superligas à base de níquel	31
Tabela 2 - Elementos e suas composições em massa utilizadas na preparação da liga γ -TiAl.....	62
Tabela 3 – Composição percentual atômica das diferentes ligas doadoras preparadas e seus respectivos métodos de preparo	67
Tabela 4 - Massa dos sais ativadores utilizados nos experimentos do processo de revestimento via Pack Cementation	68
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para obtenção dos difratogramas.....	70
Tabela 6 - Variação da composição química medida por EDS nas fases presentes das amostras L2AC E L2TT.....	77
Tabela 7 – Medidas comparativas da composição atômica entre uma liga TNM com as amostras L2AC e L2TT	78
Tabela 8 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Al, Hf e o substrato γ -TiAl	85
Tabela 9 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Al, Y e o substrato γ -TiAl	86
Tabela 10 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Si, B e o substrato γ -TiAl	87
Tabela 11 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Si, Ge e o substrato γ -TiAl.....	88
Tabela 12 - Medidas das espessuras dos revestimentos nos cupons L2TTA9, L2TTA16, L2TTA25 e L2TTA36	94
Tabela 13 - Medidas das espessuras dos revestimentos nos cupons L2TTB9, L2TTB16, L2TTB25 e L2TTB36	99
Tabela 14 - Medidas das espessuras dos revestimentos dos cupons L2TTC9, L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36.....	104

Tabela 15 - Medidas das espessuras dos revestimentos dos cupons L2TTD9, L2TTD16, L2TTD25 e L2TTD36.....	110
Tabela 16 - Medidas das espessuras dos revestimentos dos cupons L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTE36	118
Tabela 17 – Valores da ordem cinética determinada pelo ajuste logarítmico na base 10 dos revestimentos por aluminização método HAPC	121
Tabela 18 – Constante de crescimentos parabólicos da camada de revestimento dos grupos de cupons L2TTA e L2TTC	122
Tabela 19 - Valores da ordem cinética determinada pelo ajuste logarítmico na base 10 dos revestimentos via siliconização método HAPC	125
Tabela 20 - Constante de crescimentos parabólicos da camada de revestimento dos grupos dos cupons L2TTD e L2TTE.....	126

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos Gerais	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3 REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1 Ligas de titânio	24
3.1.1 Classificação das ligas de titânio	24
3.1.2 Elementos de liga	25
3.2 Ligas de aluminetos de titânio gamma (γ-TiAl)	27
3.2.1 Microestrutura das ligas γ -TiAl.....	29
3.2.2 Propriedades das ligas γ -TiAl	30
3.3 Ligas TNM[®]-B1 Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0.1B (%at.)	33
3.3.1 Microestrutura das ligas TNM [®] -B1	34
3.3.2 Propriedades das ligas TNM [®] -B1	37
3.3.3 Aplicação das ligas TNM [®] -B1 em turbinas a gás	38
3.5 Oxidação	41
3.5.1 Fundamentos da oxidação de ligas à base de TiAl em altas temperaturas.....	42
3.5.2 Mecanismo de formação das camadas de oxidação em metais	43
3.5.3 Termodinâmica da oxidação em ligas TiAl.....	44
3.5.4 Cinética de oxidação à quente	47
3.6 Halide Active Pack Cementation (HAPC)	48
3.6.1 Ciclo halogênico durante o processo via HAPC	49
3.6.2 Análise termodinâmica do processo via HAPC	51
3.7 Aluminização de ligas intermetálicas de TiAl	53

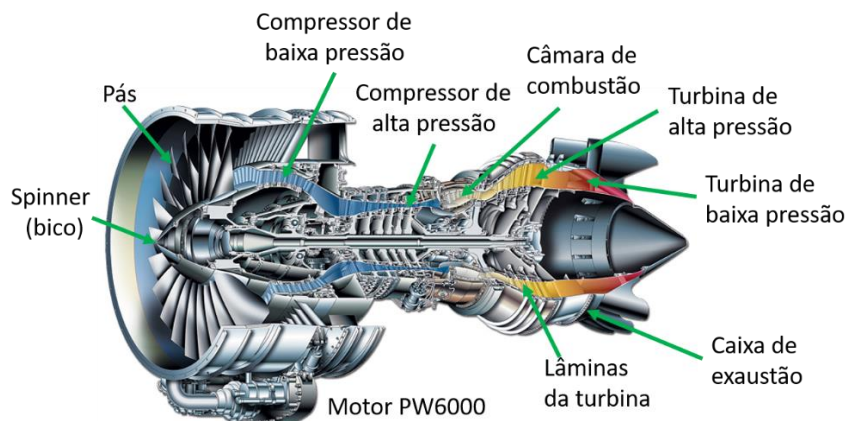
3.8 Siliconização de ligas intermetálicas de TiAl	57
3.9 Codeposição em ligas intermetálicas de TiAl.....	58
4 MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 Produção da liga γ -TiAl (substrato)	62
4.2 Corte.....	63
4.3 Encapsulamento dos cupons.....	65
4.4 Tratamento Térmico.....	65
4.5 Preparação metalográfica	66
4.6 Processo de revestimento via HAPC	66
4.6.1 Preparação do cimento.....	66
4.6.2 Montagem da cápsula para o revestimento dos cupons.....	68
4.6.3 Processo de revestimento dos cupons	68
4.7 Caracterização microestrutural dos cupons.....	69
4.7.1 Difração de raios X (DRX)	69
4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	70
4.8 Simulações Termodinâmicas	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1 Caracterização microestrutural do substrato Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B .	72
5.2 Mecanismos de deposição.....	78
5.2.1 Escolha do haleto ativador e da temperatura de deposição.....	78
5.2.2 Análise termodinâmica do processo de revestimento via HAPC – Etapa 1	79
5.2.3 Análise termodinâmica do processo de revestimento via HAPC – Etapa 2	84
5.3 Microestrutura do revestimento	89
5.3.1 Microestrutura dos revestimentos via Aluminização.....	89

5.3.2 Microestrutura dos revestimentos via Siliconização	104
5.4 Cinética de crescimento dos revestimentos.....	118
5.4.1 Cinética de crescimento dos revestimentos dos grupos de cupons L2TTA, L2TTB e L2TTC	118
5.4.2 Cinética de crescimento dos revestimentos dos grupos de cupons L2TTD e L2TTE	123
6 CONCLUSÕES.....	127
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
REFERÊNCIAS.....	130

1 INTRODUÇÃO

As indústrias aeronáuticas e aeroespaciais foram precursoras para pesquisas de novos materiais e aperfeiçoamento dos já existentes. Isso porque precisam estar em constante evolução tecnológica para atender as propriedades que o setor exige como: a baixa densidade, a alta resistência continuada e a alta resistência à corrosão. Os materiais compósitos, as superligas à base de níquel, as ligas de titânio, entre outros materiais engenheirados fazem parte dos muitos componentes empregados na composição estrutural das aeronaves, e isso se dá pela capacidade de aprimoramento das suas propriedades para que suportem as altas pressões aerodinâmicas e estática durante a sua operação, bem como a sua exposição a gases corrosivos e abrasivos (REZENDE, 2007). A Figura 1 destaca a imagem de uma turbina a gás aplicada em aeronaves comerciais. Observa-se a partir da imagem que as turbinas a gás apresentam componentes submetidos a diversas condições operacionais como mostrado pelas regiões de alta ou baixa pressão, zona de combustão e a de exaustão.

Figura 1 - Turbina a gás modelo PW6000 da Companhia MTU Aero Engines aplicado nos aviões modelo Airbus A318



Fonte: Adaptado de Pandey (2017).

As superligas à base de níquel são majoritariamente empregadas na fabricação das turbinas a gás de baixa e alta pressão, porém, as suas vantajosas propriedades acabam não tão promissoras quando se deseja melhorar a eficiência energética dos motores. Diante de tal desafio, as ligas baseadas em aluminetos de titânio vem se destacando em pesquisas alternativas aos materiais já empregados

no setor. Aluminetos de titânio gama (γ -TiAl) possuem baixa densidade ($\sim 3,7-4,0 \text{ g.cm}^{-3}$) quando comparada com as superligas à base de níquel ($\sim 8-9 \text{ g.cm}^{-3}$), além de propriedades mecânicas atraentes para serviços em temperaturas entre 700-800 °C como a relação força/peso única e boa resistência à oxidação e corrosão (BEWLAY *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2018). A baixa resistência à oxidação e corrosão das ligas à base de aluminetos de titânio em temperaturas acima da faixa mencionada anteriormente, tornam as suas aplicações limitadas em componentes submetidos a condições hostis de trabalho, pois, nessas condições de temperatura são formadas camadas não protetoras de óxidos de titânio (TiO_2) (BEWLAY *et al.*, 2013).

Uma das alternativas para melhorar a resistência à oxidação usada pelas indústrias se dá através da adição do(s) elemento(s) de liga Al, Si e Cr. Entretanto, esse método pode ocasionar mudanças em sua microestrutura, afetando as propriedades e rota de processamento das ligas. Outras técnicas utilizadas para minimizar os efeitos da oxidação consistem na deposição de camadas/filmes protetores na superfície do metal base. A deposição por difusão em fase vapor é uma das técnicas já empregada na indústria aeroespacial, onde é realizado revestimento de superligas à base de níquel por meio da técnica *Pack Cementation* por apresentar um custo relativamente baixo e ser de fácil implementação em escala industrial quando comparada a outras técnicas. Os princípios básicos dessa técnica são regidos pela lei da termodinâmica de *Gibbs*, onde elementos protetores (Al, Si ou Cr) são depositados na superfície do substrato para formação de uma camada protetora homogênea de boa adesão, estabilidade termodinâmica e baixo crescimento cinético em elevadas temperaturas (XIANG; ROSE; DATTA, 2003; YANG *et al.*, 2019).

Neste trabalho, o principal objetivo foi o desenvolvimento de revestimentos protetores à base de Al e Si pelo processo *Pack Cementation* ou também conhecido como *Halide Active Pack Cementation (HAPC)* para uma liga comercial Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.), que possibilite o aumento da resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é o estudo das condições de elaboração de revestimentos protetores contra a oxidação para o intermetálico à base de aluminetos de titânio via *Pack Cementation "in pack"*. A composição do substrato se constitui de uma liga multicomponente Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.), replicando aproximadamente a mesma produzida comercialmente pela GfE Metalle und Materialien GmbH, Nürnberg, Alemanha.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos compreendem os seguintes processos:

- Reproduzir a liga TNM[®]-B1 para ser utilizada como substrato nos experimentos subsequentes;
- Caracterizar microestruturalmente os cupons fundidos e os tratados termicamente (1200 °C/2 h), utilizando-se para a caracterização as técnicas convencionais de DRX, MEV e EDS;
- Caracterizar microestruturalmente os revestimentos dos cupons formados via aluminização e siliconização, a temperatura de 1000 °C em diferentes tempos (9h, 16h, 25h e 36h), através das técnicas de DRX, MEV e EDS.
- Estudar a cinética de crescimento dos revestimentos protetores formados de acordo com os diferentes parâmetros de processo: tempos (9-36 h) e elementos doadores Al-10Y₂O₃ (%mol), Al-22Hf (%at.), Al-13Hf (%at.), Si-10B (%at.) e Si-10Ge (%at.).
- Efetuar o estudo termodinâmico da formação da camada protetora via aluminização e siliconização a temperatura de revestimento de 1000 °C.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ligas de titânio

3.1.1 Classificação das ligas de titânio

De acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), as classificações das ligas de titânio se baseiam na estrutura cristalina e fase(s) presente(s), podendo ser basicamente de três tipos: ligas α -Ti, β -Ti e as $(\alpha+\beta)$ -Ti. Essas diferentes ligas são formadas a partir do processo de difusão que pode ocorrer em equilíbrio (quando o resfriamento acontece lentamente) ou fora do equilíbrio (resfriamento rápido). Portanto, a quantidade percentual da composição dos elementos químicos estabilizadores, a faixa de temperatura da formação da liga, a taxa de resfriamento, o processamento e os tratamentos térmicos submetidos, são todos parâmetros que influenciam a microestrutura a qual as ligas de titânio são classificadas (LEYENS; PETERS, 2003; NIEMEYER *et al.*, 2006).

Considera-se como liga α -titânio aquelas ligas que contêm estabilizador(es) suficiente que estabiliza(m) a fase α . Esse(s), por sua vez, causa(m) uma elevação da temperatura de transição $\alpha/(\alpha+\beta)$ -Ti e o aumento da solubilidade em α -Ti. Ligas *near- α* podem ser produzidas através da adição de pequenas frações de elemento(s) β -estabilizador(es), obtendo uma microestrutura de 5-10 %p. de fase β , o que melhora a sua resistência à fluência (característica de ligas α) e resistência mecânica (característica das ligas $\alpha+\beta$), quando submetidas a elevadas temperaturas (GEETHA *et al.*, 2009; NIEMEYER *et al.*, 2006).

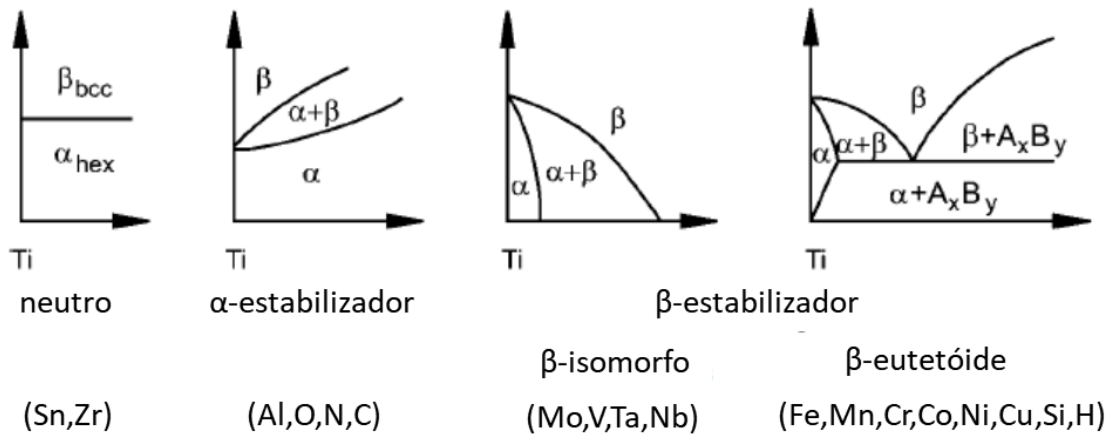
São consideradas ligas $(\alpha+\beta)$ -Ti aquelas ligas que contêm uma proporção de α -estabilizador(es) e β -estabilizador(es) que proporcionam a obtenção de 10-30 %p. da fase β na sua microestrutura. O campo bifásico $(\alpha+\beta)$ tem grande interesse tecnológico por ser um ponto de partida para a determinação de tratamentos térmicos e adequações de processamento termomecânicos, sendo, portanto, a classe de ligas convencionais mais utilizada na indústria aeronáutica e biomédica (GEETHA *et al.*, 2009; LEYENS; PETERS, 2003).

Ligas β -titânio são formadas a partir da(s) adição(ões) considerável(eis) de elemento(s) de liga que promova(m) a estabilização da fase β -Ti à temperatura ambiente, onde esse(s) propicia(m) a redução da temperatura de transição $\beta/(\alpha+\beta)$ -Ti e o aumento da solubilidade na fase α -Ti. Essas ligas β -titânio são obtidas por meio de tratamentos térmicos no campo monofásico β e envelhecimento para promover a decomposição da fase β -metaestável. Esse tipo de liga pode apresentar uma variedade ampla de microestrutura que ocasionam altos valores de resistência mecânica e valores de módulo de *Young*, tendo grande relevância para áreas, a exemplo da biomedicina. Assim como as ligas *near- α* , existem as ligas *near- β* , obtidas a partir da(s) adição(ões) de pequenas frações de α -estabilizador(es) em uma liga majoritariamente de fase β (GEETHA *et al.*, 2009; NIEMEYER *et al.*, 2006).

3.1.2 Elementos de liga

A(s) adição(ões) de(os) elemento(s) de liga(s) altera(m) diretamente o comportamento mecânico das ligas, provocando alterações em sua estrutura cristalográfica. Geralmente, busca-se nessa(s) incorporação(ões) de elemento(s) químico(s) a(s) propriedade(s) que promova(m) uma liga com características melhoradas de desempenho para uma determinada aplicação. O(s) elemento(s) de liga pode(m) ocupar os interstícios ou substituir um átomo na rede cristalina, onde afeta(m) as suas transformações alotrópicas (LIN *et al.*, 2016). A Figura 2 mostra os tipos de microestruturas formadas ao adicionar os estabilizadores neutro, α e os β , onde esses afetam a temperatura β -*transus* (temperatura de transformação β). São a partir dessas modificações que os elementos de liga são categorizados em: α -estabilizadores, β -estabilizadores e os neutros. (HARO RODRÍGUEZ, 2015; LEYENS; PETERS, 2003).

Figura 2 – Influência dos elementos de liga no diagrama parcial de fases para ligas de titânio



Fonte: Adaptado de Leyens e Peters (2003).

○ Estabilizadores de fases α

O alumínio é um elemento substitucional categorizado como estabilizador de fase α -Ti mais utilizado na metalurgia, para concentrações de até 6%at.Al. A sua adição nas ligas pode gerar uma redução da densidade, o aumento da resistência à tração e à fluência, a melhora na conformabilidade e a resposta aos tratamentos térmicos das ligas α -Ti. O gálio e o germânio são outros elementos substitucionais que também podem ser mencionados para esse mesmo fim de estabilização de fase α , assim como os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono — que são elementos contaminantes que se dissolvem preferencialmente na fase α — ajudam na redução da ductilidade e maior leveza das ligas (HARO RODRÍGUEZ, 2015; SMITH, 1993).

○ Estabilizadores de fases β

O(s) elemento(s) de liga β -estabilizador(es) adicionado(s) em certa quantidade nas ligas de titânio e sob condições de resfriamento rápido, formam fases β metaestável, sem que ocorram transformações do tipo martensítica. Com adições de grandes quantidades de elementos β -estabilizador(es) nas ligas de titânio, é possível obter ligas com fases β estável à temperatura ambiente. Esse(s) estabilizador(es) promove(m) o aumento das seguintes propriedades: densidade,

resposta aos tratamentos térmicos, resistência mecânica, sensibilidade à taxa de deformação e fabricabilidade (LEYENS; PETERS, 2003).

- *Estabilizadores de fase β -isomorfo*

Os elementos molibdênio, vanádio, nióbio e tântalo são considerados estabilizadores isomorfos de fase β -Ti por serem completamente miscíveis na fase β . Neste caso, a solubilidade na fase α e a temperatura de transição da fase β são reduzidos à medida que a quantidade do(s) estabilizador(es) β -isomorfo(s) aumenta(m) (PINTO, 2005; SMITH, 1993).

- *Estabilizadores de fase β -eutetóide*

O grupo de estabilizadores β -eutetóide são classificados de acordo com a sua velocidade de resfriamento, onde esses elementos promovem a sua transformação da fase β na fase α mais uma fase de outro componente, podendo acontecer de forma rápida ou lenta. Cobre, ferro, cromo e silício são exemplos de formadores β -eutetóides rápidos no titânio. (PINTO, 2005; SMITH, 1993).

- *Estabilizadores neutro*

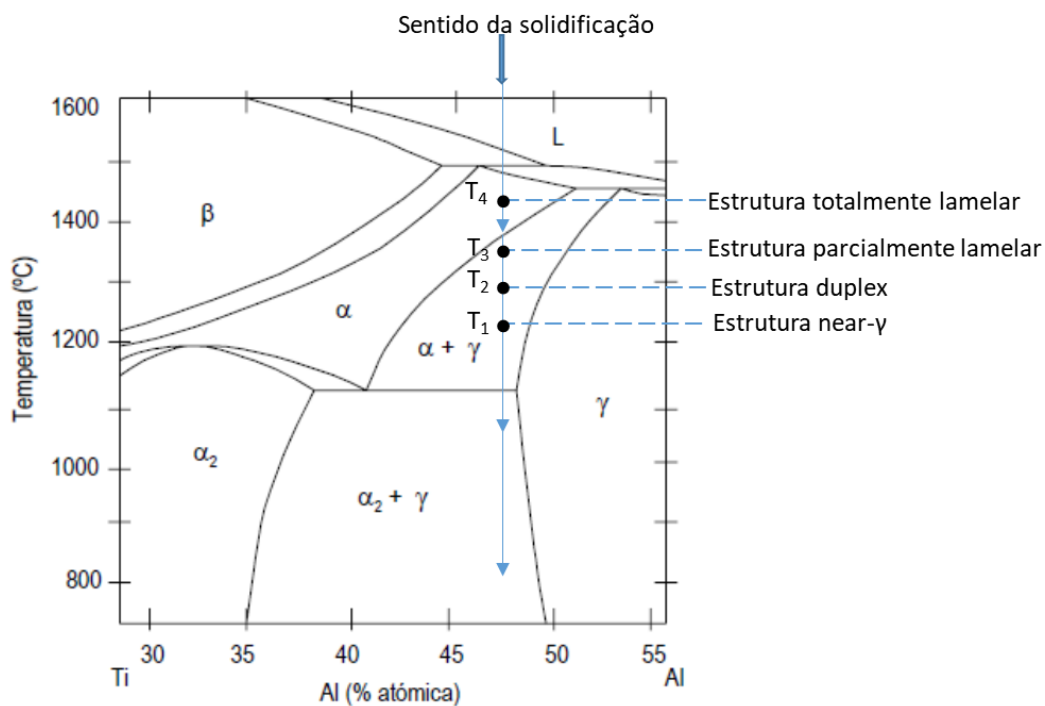
Elementos de liga classificados como estabilizadores neutros não provocam efeitos significativos para estabilização das fases α e β na microestrutura das ligas de titânio, mas podem formar soluções sólidas que aumentam a sua resistência mecânica e a dureza quando submetidos a processos como o de envelhecimento em temperaturas intermediárias ou baixas (HARO RODRÍGUEZ, 2015; LEYENS; PETERS, 2003). Zircônio, háfnio e estanho são exemplos de estabilizadores neutros que tem efeitos muito pequenos na temperatura β -*transus* (LIN *et al.*, 2016).

3.2 Ligas de aluminetos de titânio gamma (γ -TiAl)

Os intermetálicos aluminetos de titânio gamma (γ -TiAl) — que compreendem a faixa de composição entre 40-48 %at. de Al — representam os aluminetos de

titânio com maiores estudos de interesse tecnológico. A Figura 3 mostra a seção parcial do diagrama de fases binário TiAl, onde se observa as quatro microestruturas típicas obtidas a partir de tratamentos térmicos em ligas da família γ -TiAl. São essas diferentes microestruturas que garantem a versatilidade de aplicações dessas ligas, sendo a totalmente lamelar e parcialmente lamelar as duas mais empregadas na aviação devido a obtenção de altos módulos de Young e resistência específica (MARTINS, 2017; SILVA, 2015).

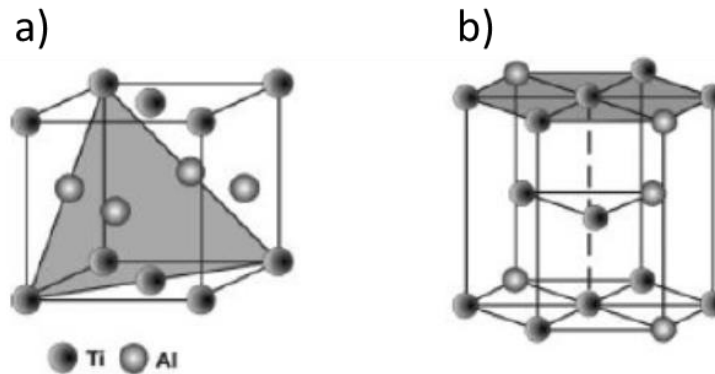
Figura 3 - Diagrama parcial de fases de equilíbrio indicando as temperaturas de tratamento térmico para a formação da microestrutura em uma liga γ -TiAl



Fonte: Adaptado de Djanarthany *et al.* (2001).

As ligas aluminetos de titânio *gamma* apresentam basicamente fases compreendidas dentro do campo monofásico (γ) e bifásico ($\alpha_2 + \gamma$), sendo a fase γ de estrutura cristalina tetragonal de faces centradas ($L1_0$) e a fase α_2 com estrutura cristalina hexagonal ordenada ($D0_{19}$). A Figura 4 mostra as duas estruturas cristalina típicas encontrada em ligas da família γ -TiAl e quando são adicionados outros elementos de ligas os campos dessas fases podem sofrer alterações, por exemplo, ao adicionar uma certa quantidade de um elemento β -estabilizador a fase β de estrutura cúbica de corpo centrado pode ser obtida na temperatura ambiente (LEYENS; PETERS, 2003; NIEMEYER *et al.*, 2006).

Figura 4 - Estrutura cristalina da fase γ -TiAl (a) e estrutura cristalina da fase α_2 -Ti₃Al (b)



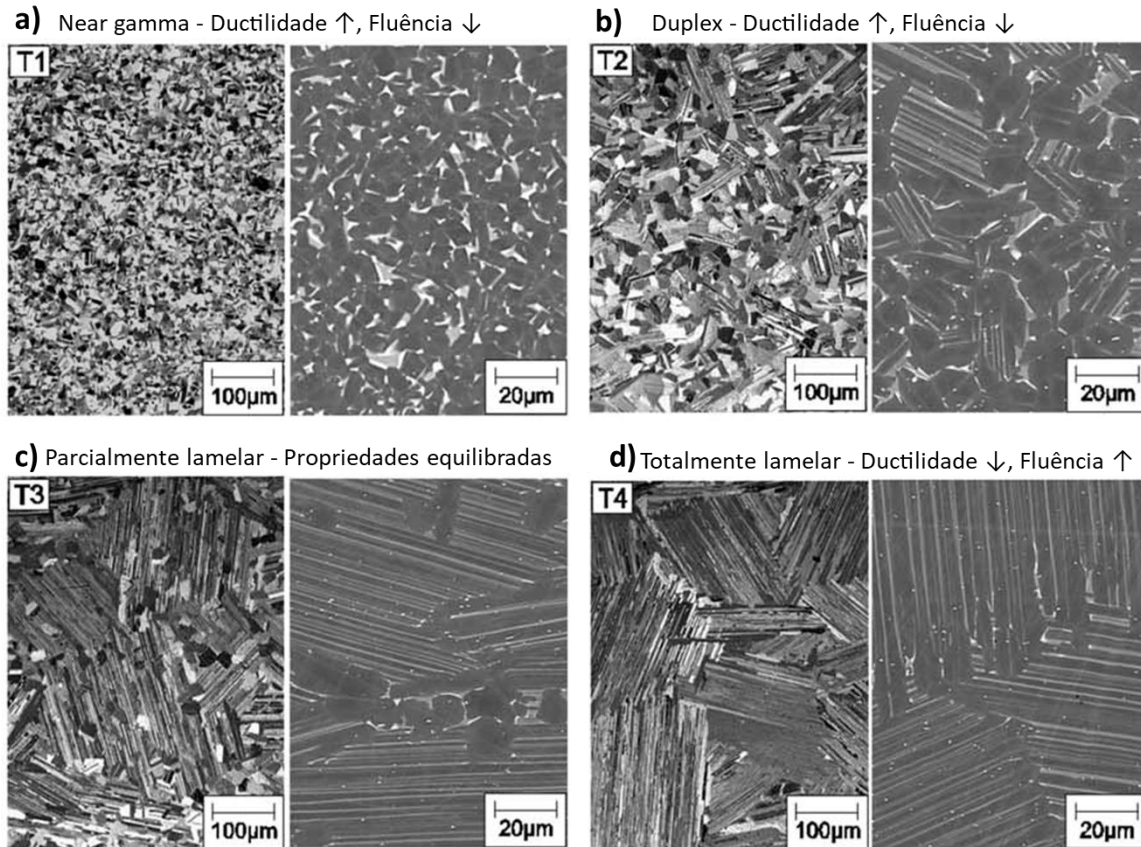
Fonte: Adaptado de Leyens e Peters (2003).

3.2.1 Microestrutura das ligas γ -TiAl

Conforme identificadas os pontos T_1 , T_2 , T_3 e T_4 no diagrama parcial de equilíbrio binário TiAl mostrado na Figura 3, a microestrutura dessas ligas são respectivamente classificadas em: *near- γ* , duplex, parcialmente lamelar e totalmente lamelar. A microestrutura *near- γ* (Fig. 5a) começa a se formar a partir de tratamentos térmicos compreendidos logo acima da linha eutetóide, situado no campo bifásico ($\alpha+\gamma$). O aspecto microestrutural é caracteristicamente não uniforme, compreendendo tipicamente a formação de grãos grosseiros γ e grãos com lamelas finas de γ e α_2 (DJANARTHANY; VIALA; BOUIX, 2001). As microestruturas duplex (Fig. 5b) também são formadas por meio de tratamento térmico dentro do campo bifásico ($\alpha+\gamma$), mas, com iguais proporções de concentração das fases α e γ (1:1). As competições de difusão entre as duas fases formam grãos característicos de lamelas finas (DJANARTHANY; VIALA; BOUIX, 2001). A microestrutura parcialmente lamelar (Fig. 5c) se forma após o tratamento térmico em regiões que tangenciam abaixo da linha solvus (T_3 na Figura 3), sendo regiões de temperaturas mais elevadas dentro do campo bifásico ($\alpha+\gamma$). Neste caso, ocorrem a formação majoritária de grãos lamelares grosseiros entre α e γ e grãos finos de γ (DJANARTHANY; VIALA; BOUIX, 2001). Para a formação da microestrutura totalmente lamelar (Fig. 5d) o tratamento térmico deve acontecer dentro do campo monofásico acima da linha solvus conforme observado no ponto T_4 do diagrama parcial de fases da liga binária TiAl (Fig. 3). A elevada temperatura

favorece a rápida difusão entre as fases, fazendo com que seja formada placas alternadas de α_2 e γ (DJANARTHANY; VIALA; BOUIX, 2001).

Figura 5 – Microestrutura de uma liga γ -TiAl obtida por tratamentos térmicos dentro do campo monofásico (α) e bifásico ($\alpha + \gamma$)



Fonte: Adaptado de Clemens e Mayer (2013).

3.2.2 Propriedades das ligas γ -TiAl

Os aluminetos de titânio possuem propriedades excelentes que despertam grande interesse da comunidade científica pela sua capacidade de atuar em diversas aplicações, que vão desde materiais para uso não-estruturais — que exigem uma combinação das propriedades elétricas, térmicas e magnéticas — a possível substituição de ligas tradicionais utilizadas em componentes estruturais que trabalham em ambientes hostis como a elevadas temperaturas e abrasivos (LI *et al.*, 2018; PERRUT *et al.*, 2018). A Tabela 1 mostra as propriedades das ligas de aluminetos de titânio das ligas convencionais de níquel e as superligas à base de níquel. É possível observar que a densidade, a temperatura de fusão, o módulo de

Young e a condutividade térmica dos intermetálicos de aluminetos de titânio são equiparadas as das ligas convencionais de níquel e superligas à base de níquel. A ductilidade à temperatura ambiente é uma propriedade ainda com otimizações desafiadoras para a fabricação de peças forjadas (MARTINS, 2017; SILVA, 2015).

Tabela 1 - Propriedades de ligas à base de alumineto de titânio, ligas convencionais de níquel e as superligas à base de níquel

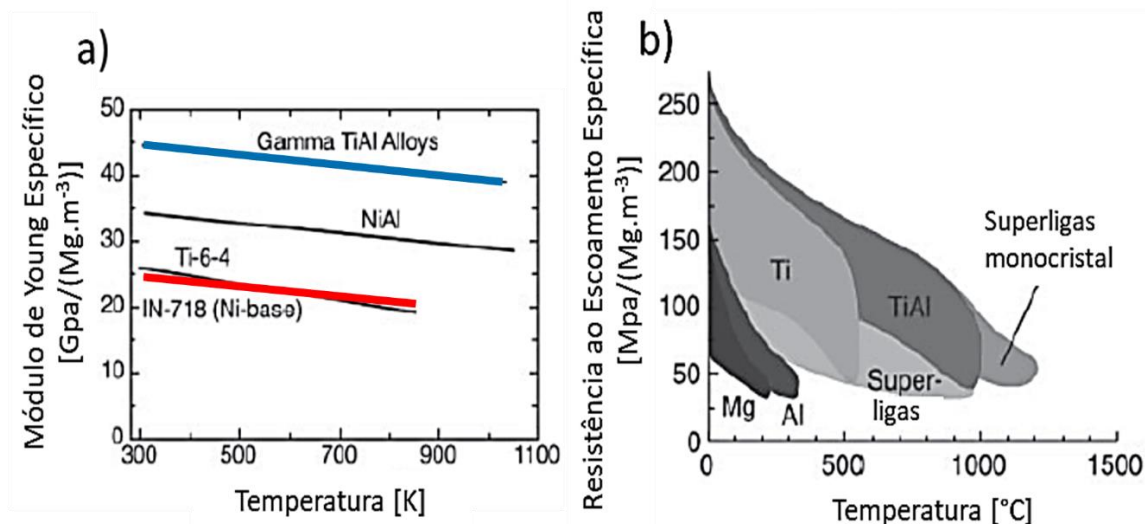
Propriedade	Unidade	Liga γ-TiAl	Liga Ti-6Al-4V	Liga NiCr	Superligas à base de Ni
Densidade	g/cm ³	3.8	4,43	8.21-8.29	8,3
Módulo de Young	GPa	150-175	110	211-222	180-214
Ductilidade à temperatura ambiente	%	0,1-2	~20	15-20	3-10
Ductilidade à temperatura elevada	%	5 - 12	Alta	-	10-20
Temperatura de fusão	°C	1460	1600	1390	1455
Limite de oxidação	°C	900	-	-	1090
Condutividade térmica	W/mK	22	7,3	12	11,3
Tensão de escoamento	N/mm ²	400-650	825-965	690-763	105-1200
Tensão de ruptura	N/mm ²	450-800	895-1035	1030-1140	345-1450

Fonte: Adaptado de Hood (2010), Silva (2015) e Martins (2017).

Conforme pode ser observado na Tabela 1, o valor percentual da ductilidade à temperatura ambiente dos intermetálicos γ -TiAl são baixos (0,1-2%), e isso, associado a pequenos valores de tenacidade à fratura — 12 MPa à temperatura ambiente e 25 MPa a 500 °C — bem como altas taxas de crescimento de trincas

por fadiga, além da baixa resistência à corrosão e oxidação em altas temperaturas (formação da camada de TiO_2 ineficaz nessas condições), tornam limitadas as aplicações dessa ligas (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; HOOD, 2010). Essas características fazem com que as aplicações desses intermetálicos ainda caminhem de forma lenta em escala industrial, pois ainda necessitam de compreensões no campo da metalurgia física para melhorar os seus processos de fabricação e estudos para a redução da grande reatividade dessas ligas intermetálicas com o oxigênio (WU, 2006). Na Figura 6 são apresentados dois gráficos com algumas ligas e superligas, sendo um correspondente ao módulo de Young específico (Fig. 6a) e o outro a resistência ao escoamento específico (Fig. 6b). Ao observar o gráfico, nota-se que as ligas compostas de TiAl são promissoras quando comparada na mesma faixa de temperatura 600-950 °C com as ligas convencionais de níquel e as superligas à base de níquel. Essas condições de propriedades, embasam e potencializam as investigações acerca da ampliação das aplicações dessa ligas TiAl e/ou possíveis substituições em componentes de turbinas e motores automobilísticos (SILVA, 2015).

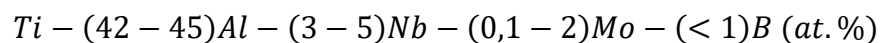
Figura 6 - Módulo de Young Específico versus Temperatura (a) e Resistência ao Escoamento Específico versus Temperatura (b) dos materiais estruturais e das ligas TiAl



Fonte: Adaptado de Appel *et al.* (2011).

3.3 Ligas TNM[®]-B1 Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0.1B (%at.)

Dentro da faixa de composição química das ligas γ -TiAl, temos os intermetálicos denominados TNMTM, que serviram como metal base para o estudo de revestimento do presente trabalho. Essas, correspondem a mais um avanço das ligas à base de alumineto de titânio gamma. São ligas ditas de terceira geração compostas por fase β estável a temperatura ambiente. Criadas por um grupo de pesquisadores da *General Electric*, apresentam uma microestrutura de grãos finos que proporcionam melhores desempenho quanto a fadiga e trabalhabilidade a quente, quando em comparação em comparação com as ligas de segunda geração (Ti-48Al-2Nb-2Cr), permitindo sua aplicação, por exemplo, em lâminas forjadas (BRAUN *et al.*, 2017; DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2017). Desse modo, essa liga contorna dificuldades de processamento a um baixo custo em escala industrial, além de possuir boa resistência à oxidação (em temperaturas até 750 °C) quando comparada a outros γ -TiAl, carregando ainda o conjunto das demais propriedades. De forma genérica, a composição nominal das ligas multicomponentes TNMTM conta com a seguinte estrutura (LÖBER *et al.*, 2014):

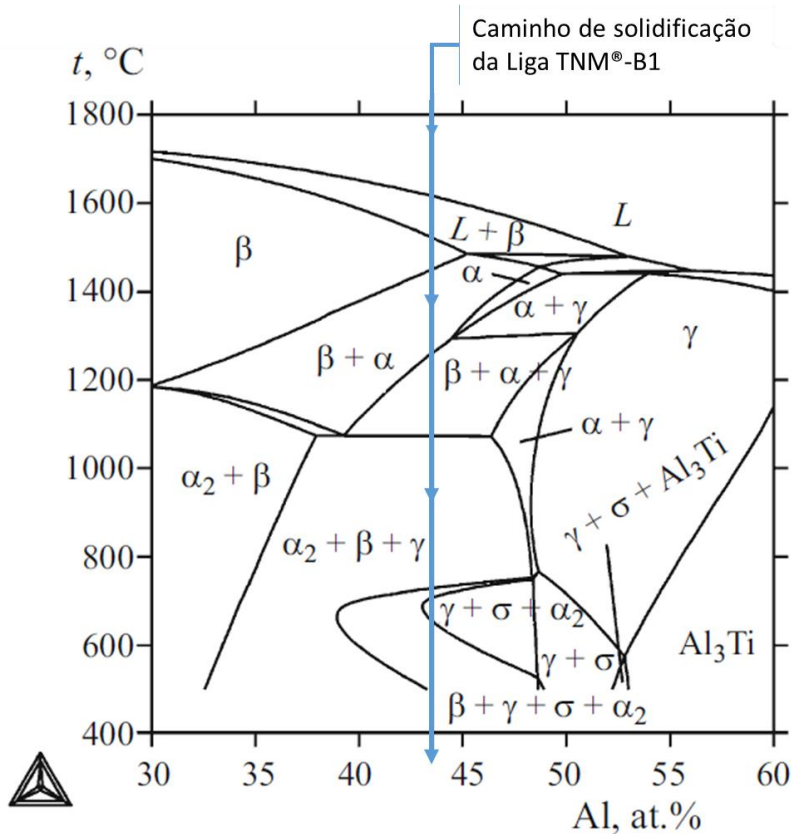


As ligas TNMTM são assim denominados pelo fato da sua composição apresentar percentuais significativos de nióbio e molibdênio, que promovem alterações na estabilização das fases no diagrama de equilíbrio de fases Ti-Al, alterando o caminho da solidificação para obtenção da fase β (estrutura cúbica desordenada). A adição do boro causa um efeito de refinamento dos grãos, promovendo a obtenção de microestrutura de grãos finos lamelares ou duplex (LÖBER *et al.*, 2014; MARTINS, 2017). Com isso, a combinação desses 3 elementos na composição da liga promove a melhora na trabalhabilidade das peças, beneficiando o processo de fundição, a prensagem isostática a quente e os tratamentos térmicos (DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2017).

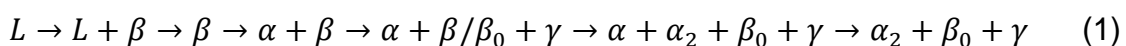
3.3.1 Microestrutura das ligas TNM[®]-B1

Na Figura 7, tem-se a seção de um diagrama multicomponentes para uma liga TNM[™], onde é possível notar os campos por onde caminham o processo de solidificação da liga. Diferentemente das ligas γ -TiAl que possuem as fases γ e α_2 termodinamicamente estáveis à temperatura ambiente, as TNM[™] apresentam as fases estáveis β -Ti, γ e α_2 . Portanto, a partir do estado líquido da liga de composição genérica $x\text{Ti}-x\text{Al}-(3-5)\text{Nb}-(0,1-2)\text{Mo}-(<1)\text{B}$, a mesma, tem as transformações sequenciais conforme pode ser visualizada na Equação 1 (BRAUN *et al.*, 2017; DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2017).

Figura 7 – Corte vertical de um sistema multicomponentes para ligas $x\text{Ti}-x\text{Al}-4\text{Nb}-1\text{Mo}-0.1\text{B}$



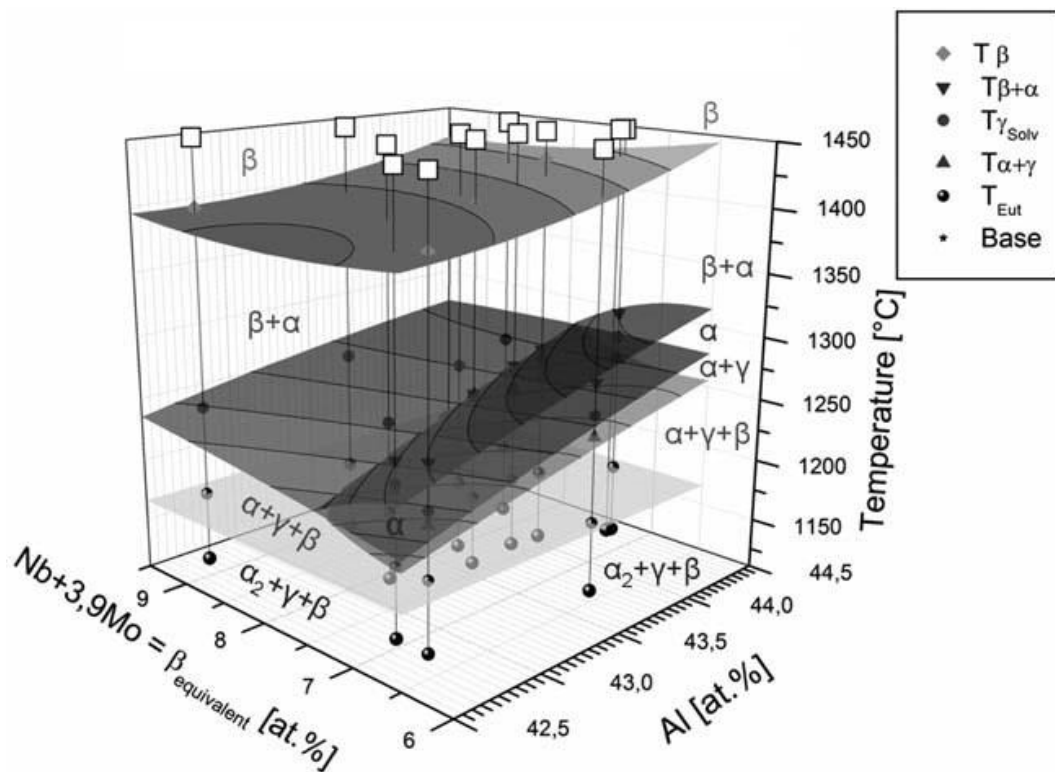
Fonte: Adaptado de Kuznetsov *et al.* (2016).



A figura 8 representa um diagrama de fases tridimensional para ligas da família TNM[™], onde se elucida as transformações de fases que ocorrem a partir

de uma faixa variada de composições percentuais atômicas dos elementos Nb, Mo e Al pela variação da temperatura. Segundo Clemens e Mayer (2013), entre 1410-1420 °C são previstos as reações de ordenação das fases $\beta \rightarrow \beta_0$ para diferentes percentuais de composições químicas das ligas da família TNM, mas, especificamente, a liga Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B tem sua reação de ordenação em torno de 1210 °C. Acima dessas temperaturas, ocorre o aumento considerável das frações de fase β ordenado que pode reduzir a trabalhabilidade a quente dessas ligas. Essas frações volumétricas de fase β são influenciadas pelas quantidades de Nb e Mo presentes nessas ligas. A partir da comparação das três fases obtidas, de suas análises experimentos e comparação com trabalhos de outros autores, Clemens e Mayer (2013) mostraram que o molibdênio é um estabilizador de fase β com um potencial superior a 4 vezes o do nióbio, sendo descrito na Equação 2 para o cálculo do percentual atômico do beta equivalente ($\beta_{eq.}$).

Figura 8 – Diagrama de fases tridimensional para ligas da família TNM

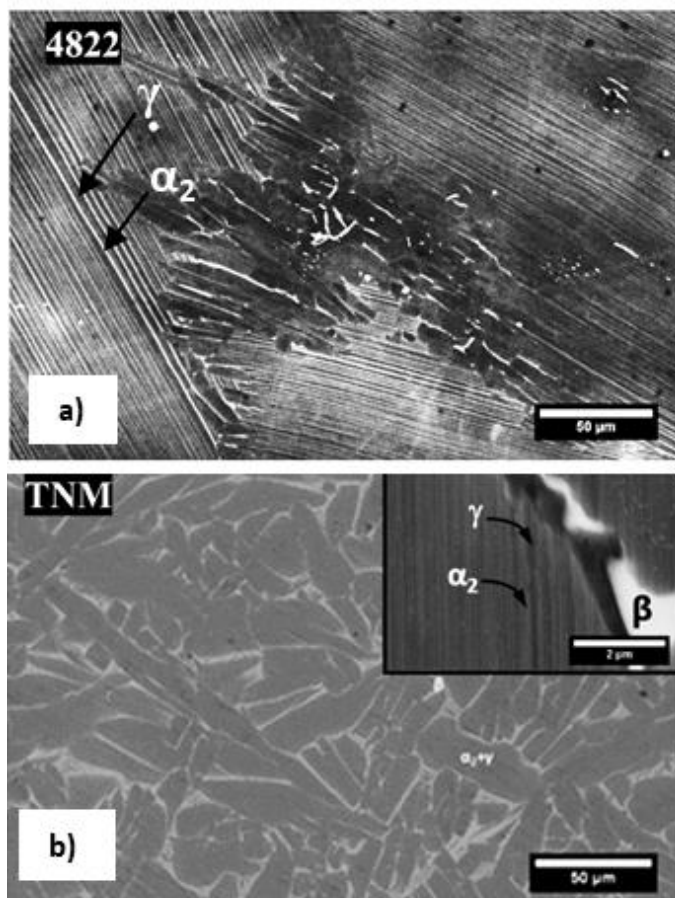


Fonte: Clemens e Mayer (2013).

$$Nb + 3.9Mo = \beta_{eq.}(at. \%) \quad (2)$$

Na Figura 9, são mostradas duas micrografias obtidas por elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura (MEV), permitindo observar a diferença entre as microestruturas da liga 4822 (Ti-48Al-2Cr-2Nb (%at.)) e a TNM (Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (%at.)), ambas no seu estado bruto de fusão. Observa-se que a microestrutura da liga 4822 é composta por fases lamelares γ -TiAl (cinza escuro) e α_2 -Ti₃Al (cinza claro), pois a transformação segue um caminho de solidificação no campo bifásico α -Ti + γ -Ti₃Al devido à alta composição do Al, sendo este um estabilizador α . Na liga TNM se encontram as fases γ -TiAl (cinza escuro) e α_2 (cinza) no interior dos grãos e a fase β -Ti (cinza claro) nos limites entre grãos. Essa última fase, observada devido a alteração da temperatura de transição alotrópica do Ti, provocada pela presença de Nb e Mo, que são elementos estabilizadores de fase β . Nesse caso, o resfriamento segue pelo campo trifásico β + α + γ previstos no diagrama de fases multicomponente da liga TNM, passando pela linha isotérmica eutetóide (DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2017).

Figura 9 – Microestruturas de uma liga 4822 e da liga TNM[®]-B1

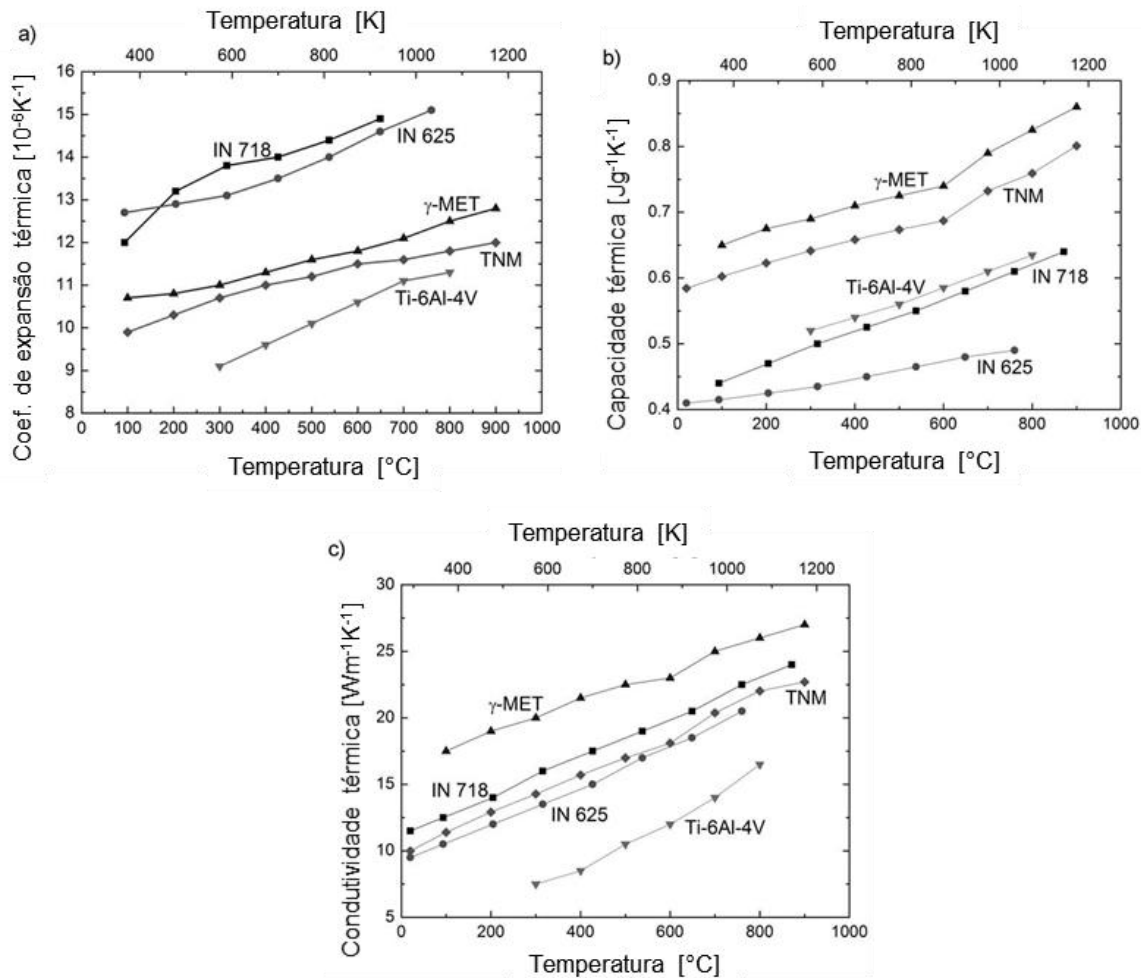


Fonte: Adaptado de Dahar *et al.* (2017).

3.3.2 Propriedades das ligas TNM[®]-B1

As ligas de fase β -solidificadas baseadas em γ -TiAl — como as ligas 4822, TNB ou TNM — vieram com a perspectiva de uma possível substituição das ligas comumente utilizadas à base de níquel em componentes estruturais de compressores de baixa pressão (LP-*Low Pressure*), pressão intermediária (IP-*Intermediate Pressure*) ou alta pressão (HP-*High Pressure*) (DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2018). Propriedades que interferem na capacidade de trabalhabilidade a quente, onde essas ligas necessitam manter a sua estabilidade mecânica e resistência à oxidação nessas condições, e adaptação aos diversos tratamentos térmicos, são aspectos que tornam o desenvolvimento tecnológico de novos materiais um fator estratégico para a indústria aeroespacial e automotiva (CLEMENS; MAYER, 2013). Na Figura 10, são mostrados três gráficos que permitem um comparativo das propriedades termofísicas entre algumas ligas avançadas à base de alumineto de titânio (ex.: TNM, Ti-6Al-4V e γ -MET) e as superligas à base de níquel (ex.: IN 718 e IN 625) (CLEMENS; MAYER, 2013). Observa-se que as ligas da família TiAl apresentam valores crescentes de coeficiente de expansão térmica à medida que se tem um aumento na sua temperatura, entretanto, quando comparado às superligas de níquel Inconel, os valores são inferiores ao longo da faixa de temperatura exposta no gráfico da Figura 10a. Quanto à capacidade térmica, nota-se que a curva formada pela razão entre a quantidade de calor recebida por um corpo e a variação de temperatura, as ligas γ -MET e TNM sofrem um salto a partir de 600 °C, demonstrando que o corpo necessita absorver maiores quantidades de calor antes de variar sua temperatura em 1 grau Celsius. A condutividade térmica (Fig. 10c) apresenta valores próximos entre a liga TNM e superligas de níquel, além de se notar uma curva linear e ascendente em função da temperatura. Estas são algumas das importantes propriedades relevantes para aplicação das ligas na fabricação de peças/componentes que operam em regiões de elevada temperatura.

Figura 10 - Propriedades termofísicas das ligas à base de titânio e das superligas à base de níquel: Coeficiente de expansão térmica (a); Capacidade térmica (b); Condutividade térmica (c)



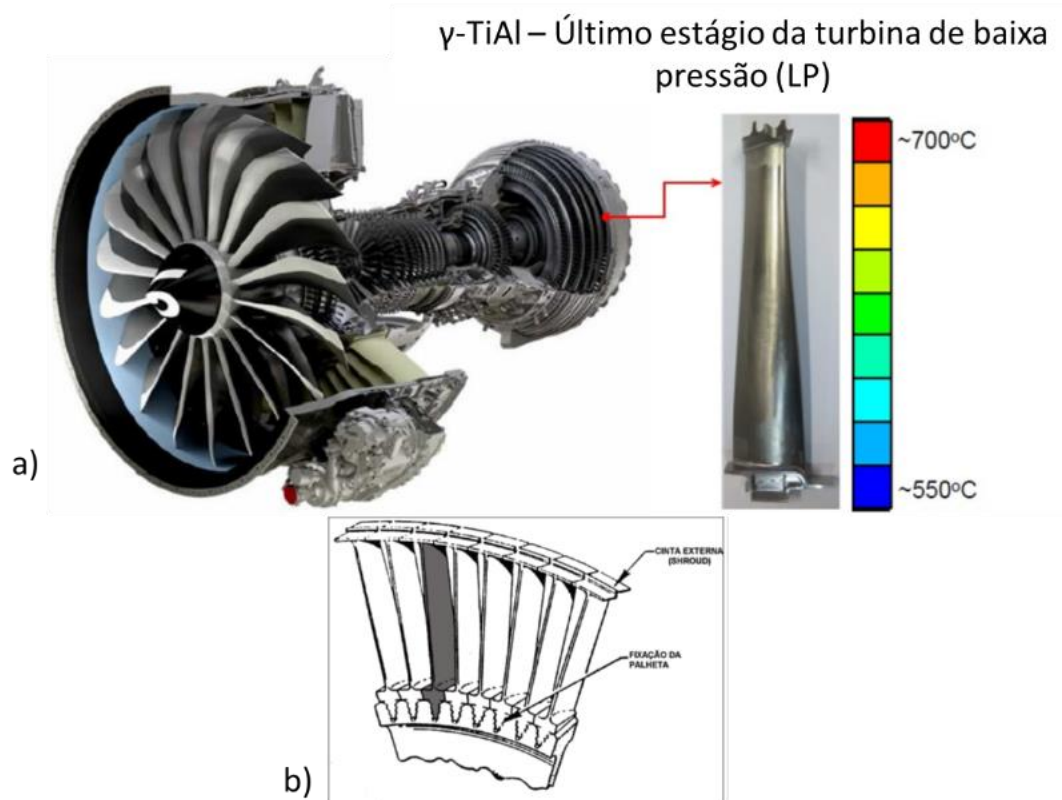
Fonte: Adaptado de Clemens e Mayer (2013).

3.3.3 Aplicação das ligas TNM[®]-B1 em turbinas a gás

A *General Electric* possui alto nível de atividades P&D para desenvolvimento de ligas γ -TiAl que compõem diversos componentes das suas próprias turbinas a gás, citam-se a exemplo as pás, palhetas, rotores e lâminas dos motores das turbinas GenX de baixa pressão (LP). Suas patentes corroboram para o interesse comercial nos estudos e pesquisas de vários países, pois, o controle e aperfeiçoamento das propriedades dessas ligas são dificultados por suas microestruturas, que estão diretamente ligadas à rota de processamento, aos tratamentos térmicos e o tamanho e complexidade dessas peças (PERRUT *et al.*, 2018). A Figura 11 mostra uma turbina a gás de baixa pressão (LP) do motor CFM

LEA seccionada de forma que é possível identificar o local de fixação de uma palheta e exemplificação da variação da temperatura que um único componente pode estar submetido. A palheta mostrada foi produzida pelo processo de fundição, utilizando-se da liga γ -TiAl de composição nominal Ti-48Al-2Cr-2Nb (at.%) (2ª geração) patenteada pela *General Electric* em 2007 (PERRUT *et al.*, 2018). No ano de 2016, a *Pratt & Whitney PurePower* iniciou as operações das palhetas forjadas a partir da liga Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (at.%) (3ª geração) aplicadas nos motores de turbocompressor de baixa temperatura e pressão (LP). Esse ocorreu devido à substituição das fabricadas de 2ª geração — por essas novas ligas TNM™ suportarem temperaturas de trabalho superiores a anterior (~750 °C) — mantendo a estabilidade das suas propriedades e resistência à oxidação (BRAUN *et al.*, 2017; DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2017).

Figura 11 – Localização da montagem da palheta em um motor CFM LEAP mostrando a variação da temperatura na peça (a) e ilustração da fixação da palheta na coroa (b)



Fonte: Adaptado de (Fig. 10a) Perrut *et al.* (2018) e (Fig. 10b) Pereira e Benegra (2011).

O funcionamento de uma turbina a gás se baseia nas 4 etapas do ciclo termodinâmico de Brayton, sendo: compressão, aquecimento, expansão e

resfriamento. O princípio básico do processo consiste na admissão e pressurização do ar pelos compressores. Sequencialmente, o fluxo de ar é constantemente direcionado para o interior da câmara de combustão, local onde são realizados a queima da mistura entre o ar e o combustível sob altas temperaturas (por exemplo, 1350 °C) e alta pressão. Após a completa combustão, ocorre-se uma redução da temperatura do gás (por exemplo, entre 600-950 °C) antes de entrar em contato com os componentes da turbina. Então, a turbina a gás constituída basicamente por rotor, pás, laminas e discos, faz com que esse gás seja expandido e se encaminhe para o exaustor, provocando o empuxo (BERTHOD, 2019; DE LA FUENTE, 2012). Os componentes das turbinas a gás trabalham mediante a condições severas de operação (temperatura, pressão, força centrífuga e escape de gases). O fluxo de entrada e saída de ar acontece de forma contínua durante o funcionamento do turbocompressor. A diminuição de temperatura na saída da zona de combustão faz com que o gás se adeque as condições de calor suportado pelos materiais utilizados na turbina. O desempenho dessas turbinas está atrelado a parâmetros como a vazão mássica de ar decorrente do processo de sucção dos compressores, a sua capacidade de compressão, o poder calorífico dos combustíveis, o limite da temperatura de operação que o gás entra na turbina (zona quente) e as propriedades dos materiais estruturais para aguentar tais condições de operação.

A constante busca por turbinas de alto desempenho para aplicações em aeronaves comerciais ou militares, visam por exemplo, melhorar a sua eficiência energética, resultando em uma redução de custos com combustível e maiores autonomies de voos. Assim sendo, estudos para identificação de possíveis materiais que permitam a redução do peso dos turbocompressores, como é o caso das ligas TNM[®]-B1, estão sendo realizados, pois, além da sua baixa densidade, essas ligas possuem boa estabilidade mecânica e resistência ao calor em possíveis aplicações para operações semelhantes às condições presentes em componentes como pás e palhetas de superligas de níquel nas turbinas a gás, mas com desafios a superar, referente à sua baixa resistência à oxidação e corrosão nessas condições de trabalhos (BERTHOD, 2019).

Mediante a severidade das condições em serviços a quente dos componentes das turbinas a gás, essas peças podem sofrer fraturas por fluência, falha por fadiga

térmica de alta ou baixa frequência e processos corrosivos por oxidação (BERTHOD, 2019; DEWANGAN *et al.*, 2015). As fraturas por fluência em palhetas de rotores das turbinas a gás podem acontecer devido as peças estarem submetidas a forças centrífugas em alta temperatura. A detecção do fenômeno de fluência para evitar a falha da palheta se dá de duas formas: uma delas seria pela medição do alongamento *in loco*, onde a deformação não pode atingir 0,5% e a outra por meio da observação de alterações microestruturais, sendo detectado pela formação de fases terciárias ao perceber trincas e microtrincas (BERTHOD, 2019; DEWANGAN *et al.*, 2015). A falha por fadiga é acionada pelas tensões cíclicas, a altas ou baixas frequências vibracionais e por gradientes térmicos transitórios, todos no momento em que as turbinas a gás está em operação. A fadiga de baixa frequência com altas tensões vibracionais e a fadiga térmica são sofridas por componentes como discos e palhetas, formando-se pequenas trincas na peça após uma série de atividades operacionais cíclicas. Fadigas térmicas também são observadas saída das pás dos extensores (BERTHOD, 2019; DEWANGAN *et al.*, 2015). Por fim, a oxidação à quente consiste na destruição da camada protetora das ligas, acentuada pela exposição a altas temperaturas e das substâncias agressivas, como o sódio, enxofre ou vanádio, contidas em combustível, no ar ou no gás das turbinas. Uma vez destruída a camada protetora, o metal base é atacado corrosivamente (BERTHOD, 2019; DEWANGAN *et al.*, 2015).

3.5 Oxidação

De acordo com Fiorin (2018), a oxidação vem da perda ou ganho de matéria sofrida por um metal mediante sua exposição a condições ambientais (temperatura, pressão, gases, líquidos e outros) que provocam desequilíbrio termodinâmico, desencadeando com isso reações de corrosão química, eletroquímica ou eletrolítica. Essas reações de corrosão afetam a integridade do componente metálico, degradando suas propriedades mecânicas como a diminuição da resistência força/peso por redução da seção transversal das peças ou fragilização por hidrogênio (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LEYENS; PETERS, 2003). Os produtos de corrosão dos metais apresentam formas variadas e podem ser classificadas quanto ao meio corrosivo (ex.: ácido, básico e alcalino), a forma

morfológica (ex.: puntiforme, esfoliação, alveolar, intragranular e etc.), a intensidade (severa, leve, média e etc.) e outros (FIORIN, 2018; LEYENS; PETERS, 2003).

3.5.1 Fundamentos da oxidação de ligas à base de TiAl em altas temperaturas

A oxidação em altas temperaturas é assim denominada quando as ligas ou superligas metálicas sofrem processos corrosivos por exposição em ambientes severos sob temperaturas superiores a 500 °C. Embora as ligas TiAl demonstrem excelentes propriedades para aplicações estruturais de componentes aeroespaciais, como a câmara de combustão ou turbinas a gás, a temperatura máxima de serviço deve obedecer uma faixa de exposição entre 500-800 °C, tornando-se um fator limitante para o setor. Ligas intermetálicas γ -TiAl tem melhores desempenho de resistência à corrosão em comparação com ligas convencionais e α_2 -Ti, sendo a última a que demonstra menor resistência (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LEYENS; PETERS, 2003). Geralmente, os estudos dos fundamentos da oxidação a alta temperatura para ligas de titânio e alumineto de titânio correlacionam os efeitos da oxidação provocados por oxigênio e nitrogênio (elementos presentes no gás das turbinas) nas propriedades mecânicas. Uma vez que a superfície do metal refratário Ti e TiAl está exposta ao gás quente da turbina, iniciam-se reações químicas na tentativa de tornar o sistema termodinamicamente estável. Então, a partir disso, são preferencialmente formadas as camadas não protetoras de TiO₂ (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LEYENS; PETERS, 2003).

Para uma camada de óxido protetora ser considerada eficiente, deve-se levar em consideração os seguintes requisitos:

- I. Alta estabilidade termodinâmica no meio de operação;
- II. Baixa interdifusão dos elementos formadores de incrustação de óxido;
- III. Boa capacidade em cicatrizar fissuras;
- IV. Boa aderência entre a camada de óxido e o metal base;
- V. Compatibilidade termodinâmica com o metal base.

3.5.2 Mecanismo de formação das camadas de oxidação em metais

A expressão que representa as reações químicas simples para formação das camadas de óxidos (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 e Cr_2O_3) em metais base como as ligas de TiAl está descrito na Equação 3 (LEYENS; PETERS, 2003). A Figura 12 representa esquematicamente o mecanismo de formação da camada de óxido em um metal base qualquer. Para uma melhor compreensão do processo de oxidação/corrosão, o mecanismo foi dividido em 4 etapas. No primeiro momento, tem-se a Figura 12a que representa a chegada do oxigênio da atmosfera sobre a superfície do substrato, chamada como etapa de adsorção. Em seguida, a Figura 12b mostra a etapa de nucleação do óxido, levando a um aumento superficial ao ponto de começar a atrair outras moléculas na vizinhança, induzindo-se um crescimento lateral conforme previsto na Figura 12c. Por fim, na Figura 12d, tem-se a etapa de difusão no estado sólido para a formação da camada de óxido uniforme sobre toda a superfície do metal (LEYENS; PETERS, 2003).

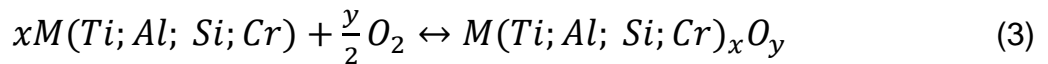
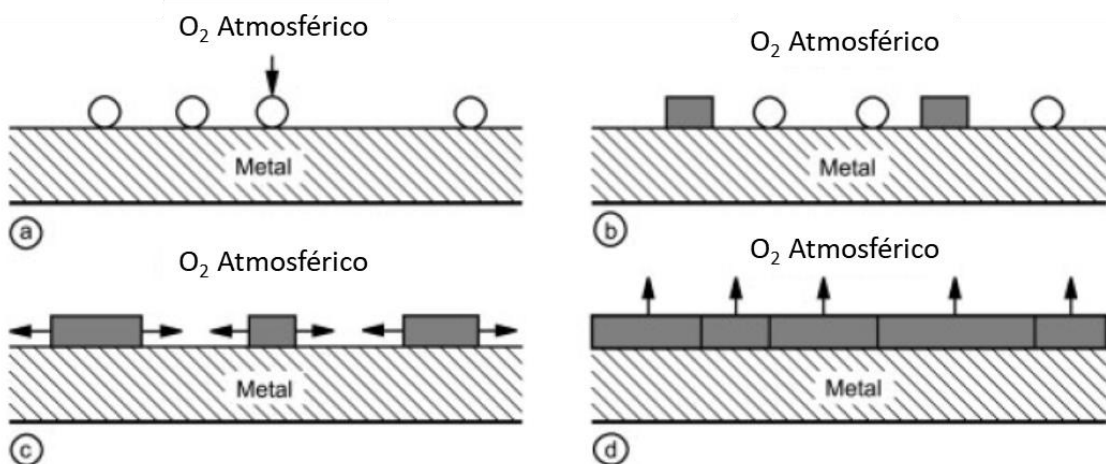


Figura 12 - Representação esquemática do mecanismo de formação da camada de óxido em um metal, sendo: adsorção do oxigênio (a); nucleação (b); crescimento lateral (c) e difusão no estado sólido (d)



Fonte: Adaptado de Leyens e Peters (2003).

3.5.3 Termodinâmica da oxidação em ligas TiAl

Analisando termodinamicamente a partir da energia livre de Gibbs, a camada de óxido na superfície de um metal continuará sendo formada até o momento em que o sistema estabelecido entre oxigênio/óxido atinja um equilíbrio termodinâmico ($\Delta G=0$), ou seja, situação onde a pressão parcial do oxigênio no ambiente se iguale a pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com o óxido formado. Agora, se existir um gradiente negativo das pressões parciais do oxigênio do ambiente com a pressão parcial do oxigênio e o óxido em formação ($\Delta G<0$), a camada de óxido continuará sendo formada e a direção da reação é considerada do metal para o óxido. Por fim, quando se tem uma tendência da reação para redução do óxido, a energia livre de Gibbs fica positiva ($\Delta G>0$). Logo, fica entendido que nos casos que a energia livre de Gibbs estiver com valores diferente de zero, as reações continuarão ocorrendo, pois, o sistema estará termodinamicamente instável até que alcance o seu equilíbrio. A Equação 4 relaciona a energia livre de Gibbs de formação com a entalpia padrão de reação (H), entropia (ΔS^0) e a temperatura (T) (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LEYENS; PETERS, 2003):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (4)$$

A Equação 5 descreve a expressão da energia livre de Gibbs para espécies com atividade química igual a 1. Sendo atividade química um parâmetro termodinâmico que indica se a interação entre as moléculas de uma solução ou gás-não ideal apresentam desvios da idealidade (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LEYENS; PETERS, 2003):

$$\Delta G_T^0 = RT \ln(P_{O_2}^{0,5y}) \quad (5)$$

Onde:

ΔG_T^0 = Energia livre padrão de formação de óxido;

T = Temperatura em K;

R = Constante universal dos gases;

P_{O_2} = Pressão parcial do oxigênio.

No caso em que se tem atividades químicas diferentes de 1, a Equação 5 pode ser reescrita para expressar a energia livre de Gibbs conforme mostrado na Equação 6 (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LEYENS; PETERS, 2003):

$$\Delta G_T^0 = RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x \cdot P_{O_2}^{0,5y}} \right) \quad (6)$$

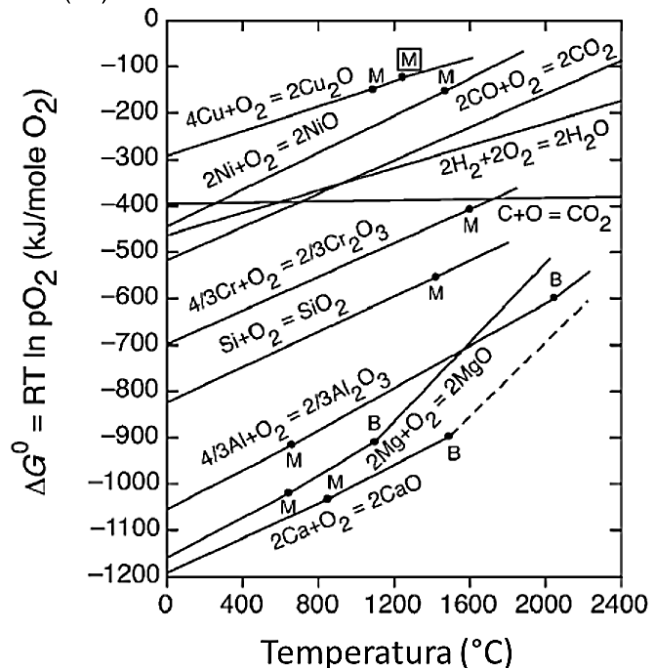
Onde:

$a_{M_xO_y}$ = atividade do óxido M_xO_y ;

a_M = atividade do elemento metálico M.

Nota-se, que em ambos os casos as energias livres de Gibbs para a formação das camadas de óxidos na superfície do metal estão em função da temperatura. A Figura 13 mostra um Diagrama de Ellingham onde correlaciona a energia livre de Gibbs versus temperatura para a formação de alguns óxidos metálicos. Percebe-se, que a energia de Gibbs padrão para a alumina são negativamente maiores que a do óxido de silício e cromo, demonstrando uma relação de estabilidade superior para óxidos de alumina (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011).

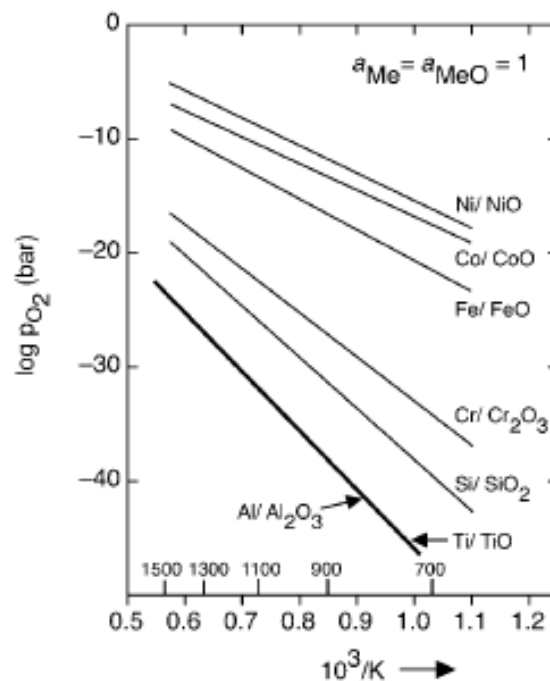
Figura 13 - Diagrama de Ellingham com a energia de Gibbs padrão (ΔG^0) para formação de óxidos em função da temperatura ($^{\circ}C$)



Fonte: Adaptado de Appel *et al.* (2011).

A Figura 14 mostra um gráfico que correlaciona a pressão parcial do oxigênio em equilíbrio para diferentes sistemas metais/óxido. Observa-se que o gráfico mostra que há uma estabilidade termodinâmica igual entre alumínio/alumina e titânio/óxido de titânio. Esses dois óxidos são tipicamente calculados em sistema ternário que compreende os elementos Ti-Al-O e são manifestados principalmente em ligas binárias de TiAl com composições químicas dentro ou próximas do campo bifásico ($\alpha_2+\gamma$). Embora a literatura aborde o TiO como termodinamicamente estável, na prática são evidenciadas a formação majoritária de TiO₂ (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011).

Figura 14 - Pressão de equilíbrio do oxigênio de sistemas selecionados de metais/óxido

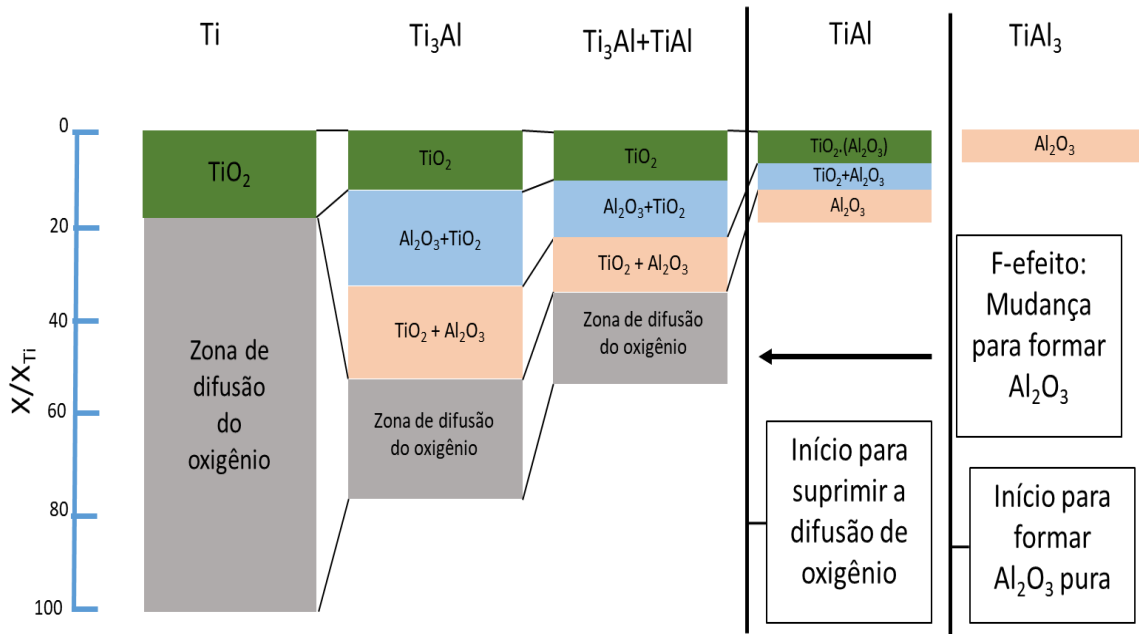


Fonte: Adaptado de Appel *et al.* (2011).

A Figura 15 demonstra a difusão do oxigênio nas diferentes camadas protetoras formadas em uma liga de TiAl em altas temperaturas. Percebe-se que a camada protetora cristalina α -Al₂O₃ são preferencialmente formadas em fases ricas em alumínio, sendo uma camada caracteristicamente densa, uniforme e com cinética de oxidação mais lenta em comparação com as camadas mistas. Nestas ligas TiAl, a fase TiO₂ é tipicamente encontrada formando escalas duplex com α -Al₂O₃, isso ocorre devido a energia Gibbs dos metais alumínio e titânio com os seus óxidos serem semelhantes conforme visto na Figura 14. As camadas protetoras mistas ou de TiO₂ apresentam maior penetração do oxigênio, logo, tem-se zonas

de difusão do oxigênio mais profundas para o interior da liga (GRÜTERS; GALETZ, 2015; LEYENS; PETERS, 2003).

Figura 15 – Esquema da formação das camadas de óxido após a difusão do oxigênio em titânio e aluminetos de titânio



Fonte: Adaptado de Gruters e Galetz (2015).

3.5.4 Cinética de oxidação à quente

A cinética de oxidação para um determinado metal base pode ser interpretada a partir da lei da taxa de oxidação descrita na Equação 7. Essa expressão é válida nos casos onde se tem um ambiente oxidante com temperaturas elevadas. Mediante a essa consideração e o tipo de material base ensaiado, o comportamento do crescimento da camada óxida pode resultar em curvas do tipo: linear, parabólica, cúbica ou logarítmica. Materiais metálicos que possuem uma camada protetora efetiva apresentam uma taxa de oxidação com comportamento parabólico. A plotagem do gráfico para obtenção da constante da taxa de oxidação parabólica (k_p) consiste no cruzamento dos dados entre a variação de massa por área ($\Delta m/A$) no eixo da ordenada, pelo tempo (t) na abscissa. (APPEL; PAUL; OEHRING, 2011; LIN *et al.*, 2019):

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (7)$$

Uma vez obtido os valores de k_p , a energia de ativação (Q) para o crescimento do revestimento pode ser expressa conforme demonstrado na Equação 8 segundo a expressão dada pela Lei de Arrhenius (LIN *et al.*, 2019):

$$k_p = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde:

k_p = Constante cinética de segunda ordem da velocidade de reação numa temperatura T (cm²/s)

R = Constante Universal dos Gases (8,31446 J/(K.mol))

k_0 = Constante cinética de segunda ordem da velocidade de reação na temperatura T₀ (cm²/s)

T = Temperatura absoluta (K)

Q = Energia de ativação (J/mol);

3.6 Halide Active Pack Cementation (HAPC)

A técnica *Pack Cementation* ou HAPC (*Halide Active Pack Cementation*) é aplicada quando se deseja aumentar a resistência à corrosão/oxidação e ao desgaste sofrido por ligas ou superligas metálicas que são geralmente expostas em ambientes agressivos e de elevada temperatura. O seu processo se baseia no método modificado da Deposição Química por Fase Vapor (*CVD – Chemical Vapor Deposition*). Em comparação com outras técnicas como a Deposição Física Vapor (*PVD – Physical Vapor Deposition*) ou Pulverização de Plasma de Baixa Pressão (*LPSP – Low-Pressure Plasma Spraying*), o *Pack Cementation* tem um procedimento simples de se aplicar, com baixo custo de produção e amplamente utilizado em escala industrial. Entre os mais utilizados, podem ser citados a deposição de revestimento protetor por aluminização, cromação e siliconização (STERN, 1996; XIANG; ROSE; DATTA, 2003).

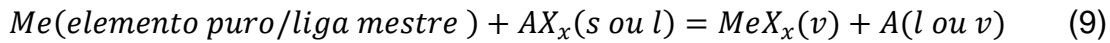
O revestimento via *Pack Cementation* ocorre a partir de fenômenos termoquímicos que envolvem conceitos de difusão nos estados sólido/gás descritos pela Lei de Fick e estudos dos sistemas termodinâmicos da minimização da energia livre de Gibbs. Para a montagem prática do processo termorreativo são utilizados: um reator (por exemplo: tubo de quartzo selado a vácuo), o elemento puro ou liga doadora (*masteralloy*), um sal de haleto ativador, um composto relativamente inerte e um substrato a ser revestido (STERN, 1996; XIANG; ROSE; DATTA, 2003).

- A carga inerte (ex.: Al_2O_3 ; SiO_2 ou SiC) é um enchimento que propicia no cimento uma distribuição homogênea dos elementos químicos (elemento puro ou liga doadora e haleto ativador), facilitando as etapas de fase vapor envolvida e impede que a mistura de pó sinterize;
- O elemento puro ou liga doadora (*Masteralloy*) (por exemplo: $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Si}_{(s)}$, $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Al-Hf}_{(s)}$, $\text{Al-Y}_2\text{O}_3_{(s)}$, $\text{Al-CeO}_2_{(s)}$, $\text{Si-B}_{(s)}$, $\text{Si-Ge}_{(s)}$, etc.) corresponde(m) ao(s) elemento(s) químico(s) que se deseja recobrir a superfície do substrato para a formação da camada protetora;
- O haleto ativador ou sal de haleto ativador (ex.: $\text{CrCl}_{3(s)}$, $\text{NaCl}_{(s)}$, $\text{BaF}_{2(s)}$, $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$, $\text{NH}_4\text{F}_{(s)}$, $\text{AlF}_{3(s)}$, etc.) é ativado a partir de um patamar de temperatura, e assim, formam compostos gasosos entre haleto ativador/liga doadora e os transportam até a superfície do substrato (processo de adsorção);
- Os substratos a serem revestidos são ligas ou superligas metálicas que podem apresentar diversos tamanhos e formas desde geometrias simples ou mais complexas, limitando-se apenas devido as dimensões do reator, correspondem, portanto, ao metal base receptor.

3.6.1 Ciclo halogênico durante o processo via HAPC

A Equação 9 demonstra uma reação modelo do processo para a formação dos compostos metálicos em fases gasosas. A pressão parcial do sistema é fornecida pela volatização dos haletos ativadores (AX) e do elemento puro/liga doadora (Me) combinado a um patamar de temperatura adequado. O processo de cementação ocorre continuamente até que as espécies do sistema atinjam o

equilíbrio termodinâmico ou quando cessa a energia necessária para as reações continuarem acontecendo (STERN, 1996).



Segundo Galerie *et al.* 2009, o mecanismo de deposição do “Me” no substrato, decorre, conseqüentemente, do diferencial negativo do potencial químico entre os indivíduos envolvidos (interface do substrato e espécies gasosas metálica), sendo identificado como a força motriz do processo. Os mecanismos que englobam o processo HAPC estão descritos abaixo em 7 etapas, sendo que, essas etapas ocorrem simultaneamente e são mutuamente dependes entre si. Na Figura 16, tem-se uma representação esquemática de todo o mecanismo do processo HAPC (STERN, 1996).

- I. Formação dos haletos metálicos voláteis a partir das reações químicas entre as espécies gasosas “Me” e o haleto ativador;
- II. Difusão dos haletos metálicos voláteis por meio do cimento poroso indo em direção a superfície do substrato, sendo esse transporte possível devido ao gradiente de pressões parciais existentes;
- III. Adsorção dos haletos metálicos voláteis na interface do substrato, dado que há um diferencial de potencial químico;
- IV. Reação do haleto metálico com o substrato e decomposição para a liberação do elemento metálico a ser depositado;
- V. Difusão no estado sólido dos átomos depositados na superfície, considerando-se que tenha uma temperatura suficientemente alta e que seja possível a difusão no estado sólido;
- VI. Dessorção dos produtos voláteis formados durante a reação química com o substrato;
- VII. Difusão gasosa destes produtos voláteis através da camada limite em direção ao cimento.

Figura 16 – Representação esquemática do Processo Halide Active Pack Cementation



Fonte: Adaptado de Berthod (2019).

3.6.2 Análise termodinâmica do processo via HAPC

A previsibilidade das condições termoquímicas envolvidas no sistema de deposição (substrato/fase gasosa), tais como: os elementos puros ou ligas com potencial condição para serem depositados, a determinação do haleto ativador, o patamar de temperatura de trabalho, as reações químicas envolvidas, todos esses parâmetros de processo são estudados a partir dos cálculos termodinâmicos (CHAIA *et al.*, 2020; GRÜTERS; GALETZ, 2015; STERN, 1996). De acordo com Glória *et al.* (2021), para facilitar os cálculos do equilíbrio termodinâmico que envolve o processo HAPC, divide-se o sistema em conformidade com as reações de interação entre: gás/cimento, gás/substrato e revestimento/substrato. Como a pressão parcial do sistema está ligada com a formação do composto de haleto metálico, geralmente, fixa-se a pressão total do sistema a 1atm. Bianco *et al.* (1991) relacionaram a taxa de difusão em estado sólido (revestimento/cimento) como uma etapa lenta — o que afeta diretamente o crescimento da camada de revestimento — sendo assim, é entendida como a etapa que dita a velocidade do processo global.

A abordagem dos métodos de análise termodinâmica para os cálculos de equilíbrio termodinâmico são baseados na minimização da energia livre Gibbs e se iniciou com trabalhos desenvolvidos por diversos pesquisadores (LEVINE; CAVES, 1974); (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991); (KUNG; RAPP, 1989) onde, a partir disso, serviram de base para o surgimento dos programas de computador atuais (*Thermocalc, Solgasmix, Factsage e HSC Chemistry*) e formação dos seus banco de dados (GLÓRIA *et al.*, 2021; SMITH, 1993; BESMANN, 1977). Assim sendo, essa minimização pode ser determinada com base na combinação entre as composições, pressões parciais e atividades químicas das espécies no sistema em questão conforme demonstra a Equação 10.

$$G_T = \sum_{Gases} n_i \left(g_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \right) + \sum_{\substack{Fases \\ condensadas \\ puras}} n_i g_i^0 + \sum_{\substack{Soluções \\ condensadas}} n_i (g_i^0 + RT \ln a_i) \quad (10)$$

Nos casos em que não seja possível a identificação do coeficiente de atividade química dos elementos e da sua fugacidade, assume-se para fins de cálculos termodinâmicos, uma idealidade de mistura e energia livre total do sistema, ficando descrita em uma quantidade adimensional conforme apresentado na Equação 11:

$$\frac{G_T}{RT} = \sum_{Gases} n_i \left(g_i^0 + \ln P + \ln \frac{n_i}{n_T} \right) + \sum_{\substack{Fases \\ condensadas \\ puras}} \frac{n_i g_i^0}{RT} + \sum_{\substack{Soluções \\ condensadas}} n_i \left(\frac{g_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_T} \right) \quad (11)$$

Onde:

GT = Energia de Gibbs total do sistema; G_i^0 = Energia de Gibbs molar padrão das espécies;

T = Temperatura absoluta; a_i = Atividade química da espécie i;

R = Constante universal dos gases perfeitos f_i = Fugacidade da espécie i;

n_i = Número de moles da espécie; P = Pressão total da fase gasosa fixada do sistema, geralmente, à 1 atm;

n_T = Número total de moles no processo;

A critério, para atender a minimização da energia livre de Gibbs total do sistema, o balanço de massa — conforme representado na Equação 12 — deve ser satisfatório, assim como, o número de moles totais das espécies na mistura associado ao equilíbrio termodinâmico deve ser positivo.

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}^g x_i^g + \sum_{i=1}^s a_{ij}^c x_i^c = b_j \text{ com } j = 1,2,3... \dots l \quad (12)$$

Onde:

a_i = número dos átomos do elemento “j” na espécie “i”;

x_i = fração molar da espécie “i”;

b_j = número total de moles do elemento “j”;

l = número total de elementos;

índice “g” = refere-se a fase gasosa;

m = número das espécies na fase gasosa

índice “c” = refere-se a fase condensada;

s = número das espécies na fase condensada

3.7 Aluminização de ligas intermetálicas de TiAl

Em 1911, foi realizado por Van Aller o primeiro teste de deposição de alumínio puro em ligas de Fe e Cu resistentes ao calor, onde resultou em uma camada protetora estável cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ resistente à oxidação, porém, sem a fluidez para auxiliar no processo de fechamento das trincas e rachaduras oriundas da oxidação/corrosão. Somente a partir de 1957 houveram avanços e aplicações práticas das técnicas de aluminização no revestimento de palhetas fabricadas de ligas à base de níquel para turbinas a gás. Os processos de aluminização são abordados de duas maneiras, sendo identificado como de alta atividade quando a mistura do cimento contém o pó do alumínio puro e o de baixa atividade, quando se tem na mistura do cimento um pó de liga binário (por exemplo: Fe-Al, Ni-Al, Cr-Al e outros) (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991; STERN, 1996). Essas duas diferentes características de atividade dos processos alteram a temperatura de tratamento e pressões de vapor das espécies geradas, sendo, temperaturas mais baixas (ex.: 700-900 °C) e com altas pressões de vapor para deposições envolvendo alumínio puro, e, temperaturas mais altas (ex.: 1000-1150 °C) e

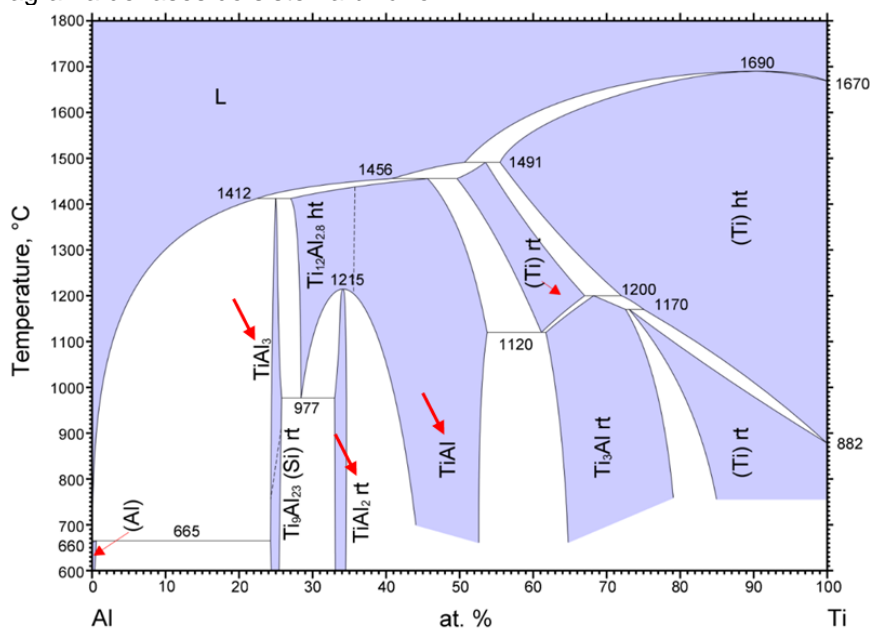
pressões baixas de vapor quando envolve deposições a partir do pó de ligas binária de alumínio. Quanto ao estudo cinético de crescimento do revestimento, temperaturas mais elevadas (por ex.: 1000 °C) favorecem a deposição simultânea das espécies, uma vez que propiciam energia suficiente para a difusão em estado sólido. Todavia, temperaturas mais baixas (ex.: 850 °C) fornecem potencial químico suficientemente capaz de gerar gradientes de pressões parciais de vapores para o seu transporte e deposição sobre a superfície do substrato (STERN, 1996).

- Aluminização de alta atividade

Segundo Grütters *et al.* (2015), a aluminização de alta atividade tende a formação de um revestimento grosso de multicamadas em uma única etapa, constituído de fases frágeis $TiAl_3$, $TiAl_2$ e $TiAl$ rico em alumínio na superfície dos substratos de ligas Ti_xAl_y . Essas fases são observadas nos campos bifásicos do diagrama de fases binário Ti-Al na Figura 17, onde as duas reações químicas de decomposição que envolvem a aluminização via HAPC — considerando fluoreto de alumínio como haleto ativador — são demonstradas nas Equações 13 e 14:



Figura 17 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Al

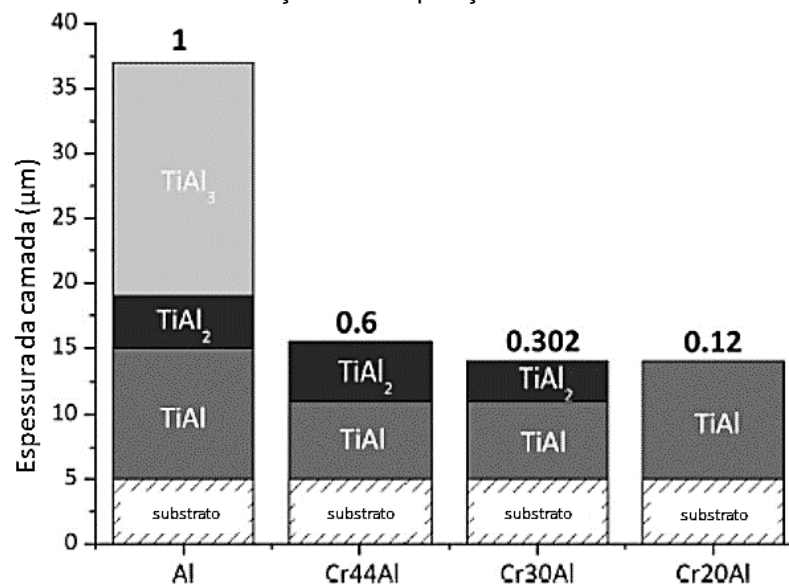


Fonte: American Society for Metals Internacional 2007 – n° 100048. Adaptado de Schuster e Palm (2006).

- Aluminização de baixa atividade

A aluminização de baixa atividade consiste na deposição através de um pó de liga binária, podendo ser de diversas composições percentuais do alumínio, resultando em uma cinética de crescimento mais lento devido proporcionar uma baixa atividade química, logo, camadas de espessuras mais finas e limitação da formação de fases frágeis do tipo $TiAl_3$ e $TiAl_2$. Grütters *et al.* (2015) utilizaram de um substrato de liga TNM[®]-B1 e variadas composições de liga mãe binária Al-Cr para investigar a influência da baixa atividade química na formação de camadas de revestimento protetores contendo fases frágeis a frente das reações. A Figura 18 demonstra graficamente os seus resultados obtidos. Observa-se que há uma ordem crescente da espessura das camadas conforme se aumenta a atividade química do alumínio.

Figura 18 – Espessura da camada e fases presentes em função das diferentes atividades do alumínio na liga doadora devido a variação da composição de Cr-Al



Fonte: Adaptado de Grütters e Galetz (2015)

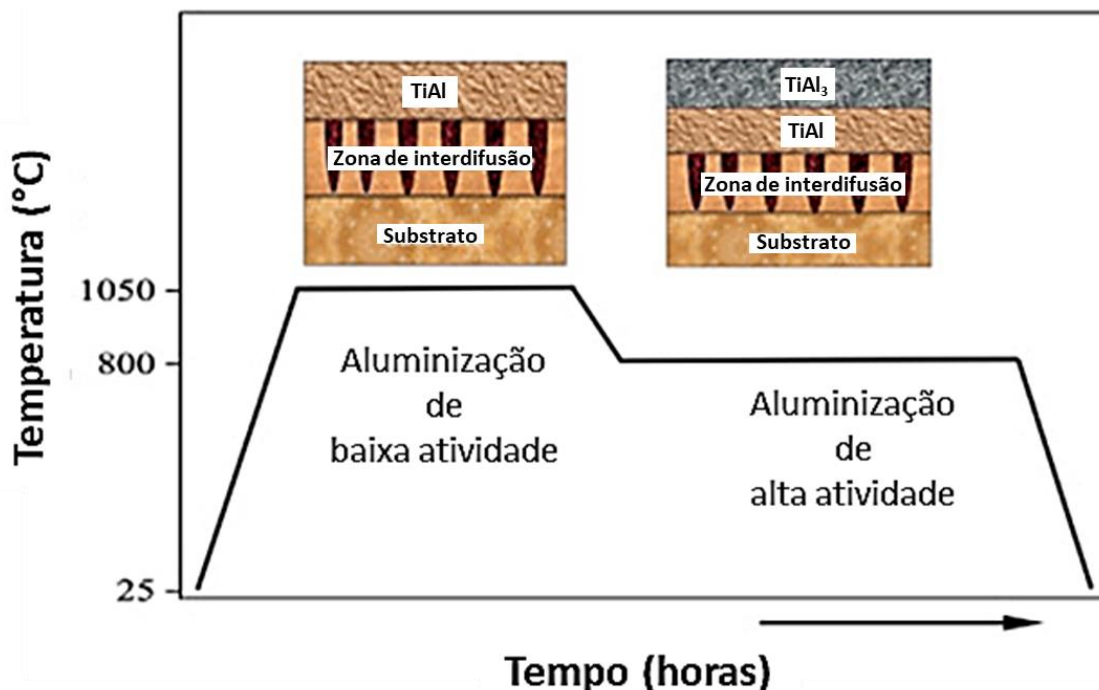
- Aluminização em duas etapas

A aluminização também pode ser apresentada sobre uma abordagem do seu processo em duas etapas (Figura 19). Essa técnica consiste em efetuar o revestimento em um patamar de temperatura elevado por um determinado tempo, e, em sequência, continuar o revestimento a uma temperatura mais baixa por um outro período de tempo. Tal procedimento é normalmente aplicado para ligas

refratárias de alta entropia em situações que se deseja uma melhora simultânea da ductilidade e resistência à oxidação em altas temperaturas, sendo essas propriedades quase nunca alcançadas conjuntamente nessas ligas por tenderem a formação de camadas monofásicas quando são aluminizadas em única etapa (SHEIKH *et al.*, 2020).

Sheikh *et al.* (2020) estudaram a formação de revestimento em multicamadas para ligas refratárias dúcteis de alta entropia ($\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,25}\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}$) via aluminização com cimento contendo alumina (carga inerte), mistura de pó de liga Al-Cr (liga doadora) e o NH_4Cl (haleto ativador). As temperaturas e tempo de tratamento para proceder com o processo em baixa e alta atividade foram de $1050\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$, respectivamente. Em seus resultados, foram observados a formação de uma camada monofásica de estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) na sua liga refratária de alta entropia via aluminização de etapa única. Já a aluminização em duas etapas resultou na formação multicamada das fases frágeis $\text{TiAl}_3/\text{TiAl}_2/\text{TiAl}$ e uma fase interdifusa de Ti_2AlNb entre o revestimento e o substrato.

Figura 19 – Representação esquemática do processo de aluminização em duas etapas

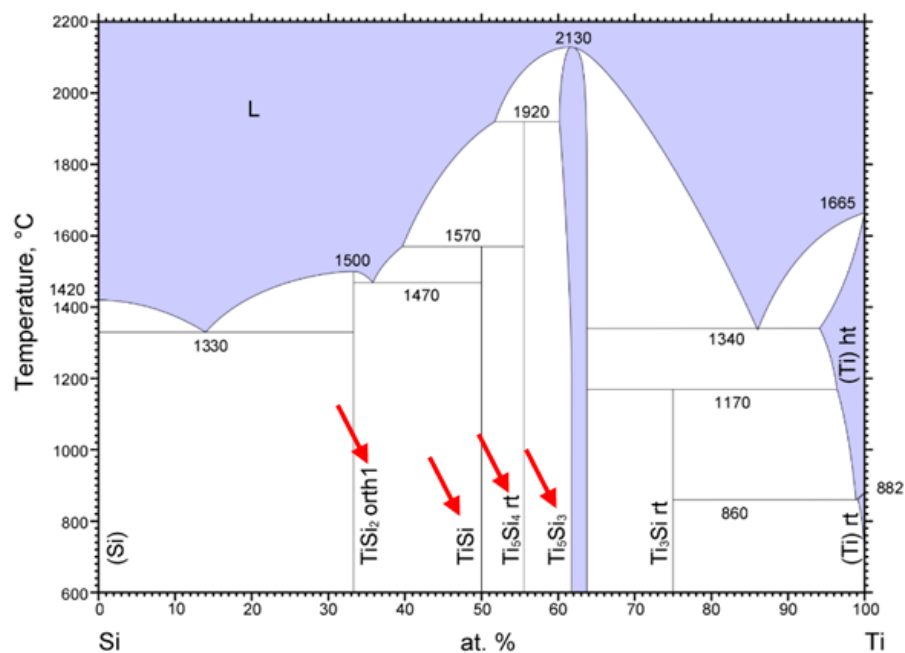


Fonte: adaptado de Sheikh *et al.* (2020).

3.8 Siliconização de ligas intermetálicas de TiAl

Os mesmos conceitos abordados para o revestimento por processo de aluminização são parcialmente válidos para interpretações do processo de siliconização via HAPC. A deposição do silício puro ou liga à base de silício em processos de revestimentos para substratos de aluminetos de titânio formam camadas de revestimentos contendo fases do tipo $TiSi_x$, $TiSi$ mais externas e na zona interdifusa substrato/revestimento fases Ti_xSi_y . Essas fases intermetálicas podem ser observadas nos campos bifásicos do diagrama de fases Ti-Si da Figura 20 (STERN, 1996; YU *et al.*, 2015). Espera-se que os revestimentos formem camadas de óxidos protetora estável e amorfa de SiO_2 resistente a oxidação/corrosão em alta ou baixa temperatura (STERN, 1996) e que apresente boa fluidez para ajudar no processo de cura das rachaduras (YU *et al.*, 2015).

Figura 20 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Si



Fonte: *American Society for Metals Internacional* 2010 – n° 103624. Adaptado de Svechnikov (1971).

Stern (1996) descreve que o revestimento de silicetos refratários em ligas metálicas são desafiadoras devido ao crescimento do revestimento ser inibido pela rápida difusão do silício para dentro do substrato, sendo que os primeiros casos mais bem-sucedidos de revestimento de silicetos compreendem os metais à base de tungstênio e do nióbio. Yu *et al.* (2015) apontam que os revestimentos à base

de silício puro são frágeis, o que torna difícil sua aplicação, por isso, tem surgido vários estudos de revestimento modificado com outros elementos reativos como por exemplo Y-Ce em substrato Ti-6Al-4V, apresentando excelentes resultados de proteção.

3.9 Codeposição em ligas intermetálicas de TiAl

A codeposição vem sendo pesquisada na tentativa de contornar a fragilidade, baixa fluidez, falta de aderência, entre outros aspectos que corroboram para um revestimento de baixa qualidade metalúrgica, podendo o revestimento ser à base de elementos puros como Al e Si ou ligas refratárias. Chaia *et al.* (2020), Yu *et al.* (2015), Cockeram (1995) e entre outros autores relatam que a incorporação de pequenas frações percentuais de elementos reativos (ex.: Y, Hf, Ce, La, Zr e outros) em revestimentos trazem ganhos de aderência e fluidez nas camadas de óxido protetoras do tipo Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , desse modo, são mais eficazes quanto a resistência à oxidação em altas temperaturas do que os revestimentos por elementos puros (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991; STERN, 1996).

Para que a deposição de dois elementos em uma única etapa de processamento via HAPC aconteça, o haleto ativado deve ser capaz de formar haletos metálicos voláteis com pressões parciais de ordem de grandeza comparáveis dentro de uma mesma condição termodinâmica de pressão e temperatura no reator, permitindo assim, um fluxo de difusão “ J ” de chegada da fase gasosa na superfície do substrato simultâneo para a codeposição. Esses conceitos são expressos pela primeira Lei de Fick (Equação 15) utilizada para os cálculos termodinâmicos envolvendo processos de deposição ou codeposição (COCKERAM, 1995):

$$J_i = \left(\frac{D_i}{RT}\right) \frac{\Delta P_i}{\Delta x} \quad (15)$$

Onde:

J_i = Fluxo de difusão

T = Temperatura;

D_i = Coeficiente de interdifusão da fase gasosa;

ΔP_i = Gradiente de pressão parcial;

R = Constante dos gases

Δx = Gradiente da espessura;

Yu *et al.* (2015) realizaram uma pesquisa comparativa entre revestimentos de silicetos puros e modificados com Y-Ce para ligas Ti-6Al-4V, sendo demonstrado que a codeposição desses elementos proporcionaram resistência à oxidação superiores no ensaio de oxidação isotérmica durante 50 h. Outro benefício destacado corresponde na contradifusão do silício para o substrato, permitindo no ensaio uma maior taxa de crescimento do revestimento, logo, revestimento de maiores espessuras.

Cockeram (1995) investigou o crescimento de camadas protetoras e resistência à oxidação em cupons (substrato) de ligas à base de TiAl e NbTi. Para o seus ensaios, utilizou-se de dois tipos de revestimento via HAPC: a codeposição de silício modificado com boro e a dopado com germânio. Os revestimentos de Si-Ge e Si-B nos cupons de ligas de TiAl procederam em etapa única (conversão direta), sendo o germânio bem dissolvido nas camadas de silicetos, apresentando camadas de fases $Ti(Si,Ge)_2$, $Ti(Si,Ge)$ e $Ti_x(Si,Ge)_y$. Já o boro formou camadas de boretos indesejáveis devido ser um elemento insolúvel na fase $TiSi_2$ e, devido ao TiB_2 ser uma fase mais termodinamicamente estável do que a $TiSi_2$. De forma geral, o boro e germânio em revestimento de silicetos fizeram com que as camadas protetora dos cupons de Ti e Nb tivessem excelente desempenho de resistência à oxidação cíclica e tal comportamento foi justificado pelo elevado coeficiente de expansão térmica das camadas de óxido $B_2O_3-SiO_2$ e GeO_2-SiO_2 em comparação com SiO_2 .

Yang *et al.* (2019) investigaram as propriedades de um revestimento Al-Y sobre um substrato γ -TiAl (Ti-46,5Al-2,5V-1Cr) quando exposto ao ensaio de oxidação isotérmico a 900 °C por 100 h. De acordo com os seus resultados, o processo de deposição via *Magnetron Sputtering* formou um revestimento denso e uniforme, com 19,5 μm de espessura e formação das fases rica em Al e YAl_3 . A

partir do ensaio de oxidação, ao reagir com oxigênio, houve a formação da camada protetora cristalina de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), tendo como resultado uma camada com boas propriedades mecânicas como: resistência, dureza e tenacidade à fratura.

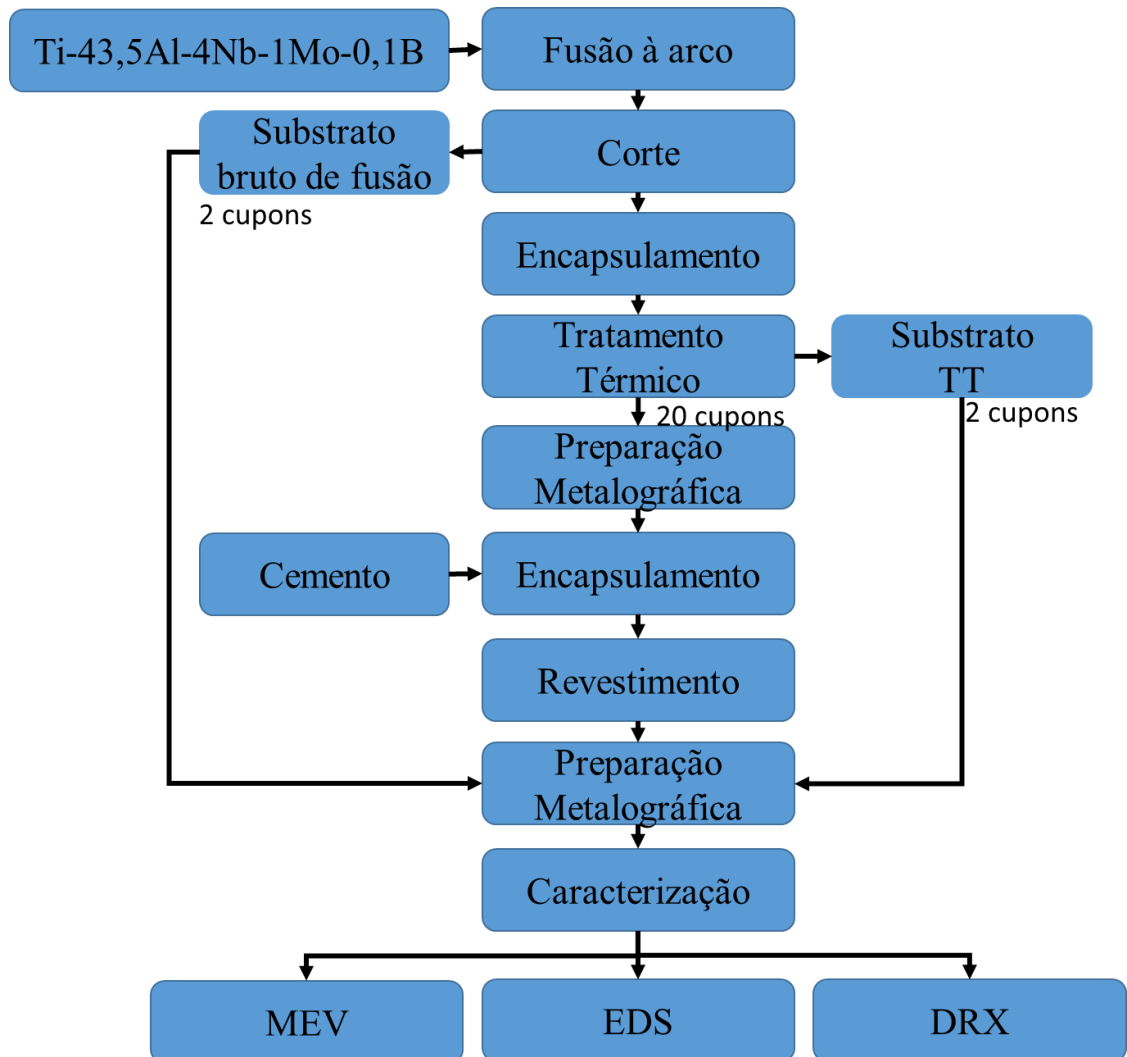
Lin *et al.* (2019) codepositaram Al-Y por meio da técnica *Magnetron Sputtering* em substratos $\gamma\text{-TiAl}$ de composição nominal Ti-46,2Al-1Cr-1,5V (%p.) para averiguar o comportamento desses revestimentos frente a corrosão a quente, portanto, submeteu-os as temperaturas de 750, 850 e 950 °C durante 100h. Por meio da caracterização da secção transversal do substrato após o processo de revestimento, os autores caracterizaram a camada formada como sendo uma superfície lisa, densa, sem vazios ou rachaduras e com boa adesão entre a superfície revestimento/substrato. Em relação a composição química do revestimento, observaram-se duas regiões de camada, sendo a mais externa composta por Al e Y e a interna por Al e Ti. Na comparação dos substratos sem revestimento e com revestimento de Al-Y, os substratos revestidos tiveram excelente resistência à oxidação em todas as temperaturas em consequência da formação das camadas de óxido protetoras de fases primária $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG).

Cita-se também para exemplificação de codeposição de Al-Hf por processo via HAPC o trabalho realizado por Xiang e Datta (2004). Os autores pesquisaram a possibilidade de codepositar os elementos em diferentes proporções de percentuais mássicas. Para a pesquisa, foi utilizado o haleto ativador CrCl_3 , a Al_2O_3 como carga inerte e substratos formados por superligas à base de níquel, conhecida comercialmente como CMSX-4. A codeposição dos revestimentos se deram sobre um patamar de temperatura de 1100 °C durante 8 horas. Em seus resultados, Xiang e Datta (2004) relataram que o háfnio estava presente nos revestimentos realizados com pó de cimento contendo 20 e 10 %p. de Hf. Para pacotes contendo 3 %p. de Hf, não foi identificado a presença de háfnio no revestimento, mas sim de Cr. Tal acontecimento foi embasado pelos cálculos termodinâmicos demonstrando que a espécie depositante HfCl_4 não contribui para a deposição de Hf e que as pressões parciais do CrCl são muito superiores a das espécies formadas por HfCl_3 e AlCl , portanto, tendendo a depositar apenas Cr.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 21 pode ser visualizado um fluxograma simplificado da execução das atividades laboratoriais do presente trabalho.

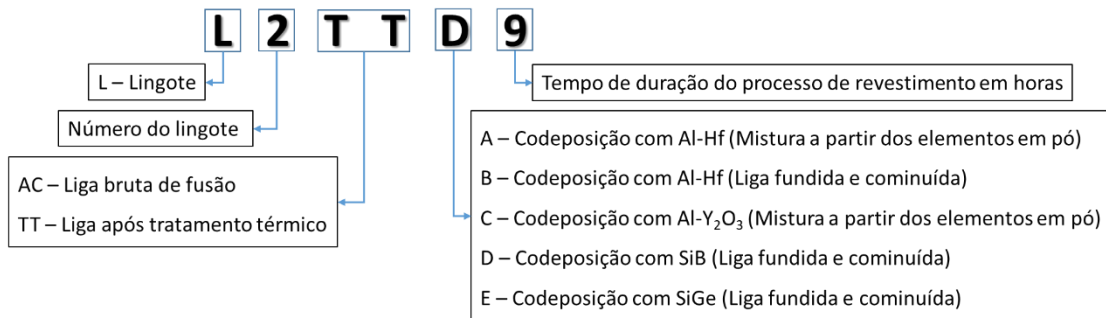
Figura 21 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram identificadas na forma de códigos para facilitar a sua rastreabilidade em cada etapa experimental, ficando o código conforme o modelo demonstrado na Figura 22.

Figura 22 - Modelo do código de identificação das amostras



Fonte: Autoria própria.

4.1 Produção da liga γ -TiAl (substrato)

O substrato produzido neste trabalho foi baseado na liga comercial TNM[®]-B1 da *GfE Metalle und Materialien GmbH, Nurembergue-Alemanha*. Para a preparação dos lingotes de 50 g, cuja composição química nominal foi Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at), utilizou-se elementos de alta pureza conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Elementos e suas composições em massa utilizadas na preparação da liga γ -TiAl

Elemento	Ti	Al	Nb	Mo	B
<i>Formato</i>	chapa fina	grânulo	chapa fina	chapa fina	pedaço pequeno
<i>Pureza (%p.)</i>	99,8	99,95	99,8	99,95	≈99,5
<i>Peso (g)</i>	29,985	14,300	4,529	1,169	0,013

Fonte: Autoria própria.

Os elementos foram fundidos em um forno à arco por um eletrodo de tungstênio não consumível, dentro de um cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água e sob atmosfera de argônio. Antes da fusão, o cadinho de cobre foi decapado com ácido nítrico diluído, limpo com álcool etílico para remoção do ácido e seco com papel. A câmara do forno foi devidamente limpa com papel umedecido com álcool etílico antes de ser utilizada. Após a montagem do cadinho de cobre no forno, adicionou-se os elementos a serem fundidos e o *getter* de Ti (liga que

promove a captura das impurezas na atmosfera do forno). Com o forno hermeticamente fechado, realizou-se 4 purgas que consiste em um vácuo mecânico seguido de adição de argônio para o arraste dos gases de impurezas do ar presente na câmara fora do mesmo, garantindo uma atmosfera com o mínimo possível de impurezas (ex.: O₂, N₂, CO₂, entre outros). Após a fusão do *getter* de Ti, foi iniciado a fusão do lingote de 50 g, refundindo-o ao menos por 4 vezes, sendo virado em cada refusão para garantir a homogeneidade da liga com formato conforme mostrado na Figura 23. Após a fusão, os lingotes permaneceram dentro do forno por cerca de 15 minutos para o seu total resfriamento. Em seguida, a fim de uma reprodutibilidade confiável da composição nominal da liga, verificou-se o peso dos lingotes fundidos, onde, apresentaram uma perda de massa inferior a 0,5 %p. (faixa da diferença percentual máxima da massa inicial adotada como aceitável para o presente trabalho).

Figura 23 - Lingotes γ -TiAl fundidos em um forno a arco



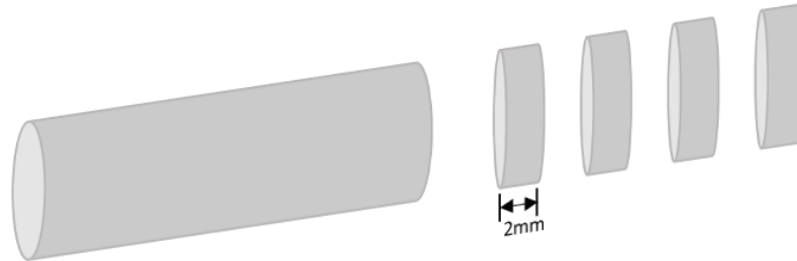
Fonte: Autoria própria.

4.2 Corte

Os lingotes foram cortados no formato de cupons de 2 mm de espessura, conforme mostrado no esquema da Figura 24. O equipamento utilizado para essa etapa do processo foi uma cortadeira de precisão da marca *BUEHLER*[®] modelo *IsoMet Speed Pro*. Para os cortes, utilizou-se discos de alumina (Al₂O₃) com

0,8 mm de espessura em alta velocidade de rotação (3000 rpm) e refrigeração à água.

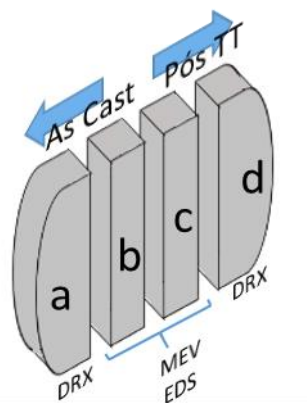
Figura 24 - Representação de um lingote com cortes no formato de cupons



Fonte: Autoria própria.

Um cupom foi separado dos demais com a finalidade de efetuar a caracterização microestrutural da liga no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico. O cupom foi seccionado em 4 partes conforme pode ser visto no esquema ilustrativo da Figura 25. As seções mais externas serviram para análise no DRX e as internas para microanálise no MEV/EDS. Os critérios utilizados na escolha das partes a serem analisada por MEV/EDS foram: a facilidade de fixação das amostras embutidas no formato retangular e a faces para a microanálise estrutural da liga bruta de fusão e após tratamento térmico pertencerem a mesma área da seção em que foram cortadas. Os demais cupons prosseguiram para as outras etapas da pesquisa.

Figura 25 -Representação de um cupom seccionado para caracterização DRX - Bruto de Fusão (a), MEV/EDS - Bruto de fusão (b), MEV/EDS – pós-tratamento térmico (c) e DRX - pós-tratamento térmico (d)

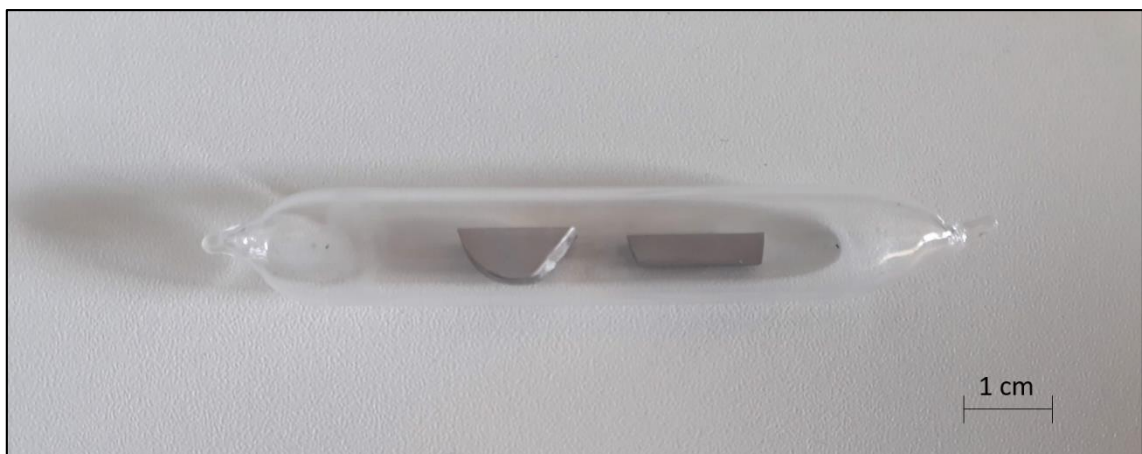


Fonte: Autoria própria.

4.3 Encapsulamento dos cupons

Os cupons foram primeiramente limpos com acetona no equipamento de ultrassom, secos e depois encapsulados em um tubo de sílica de aproximadamente 100 mm de comprimento, 10 mm de diâmetro interno e 12 mm de diâmetro externo. Antes da selagem do tubo contendo os cupons, foram realizados 4 purgas (vácuo mecânico seguido de adição de argônio) para garantir a máxima remoção possível de impurezas proveniente do ar. Por fim, a cápsula foi selada sob vácuo mecânico aproximado de 10^{-2} mbar. A Figura 26 mostra uma cápsula selada contendo os cupons para o tratamento térmico.

Figura 26 - Cupons dentro de um tubo de sílica selado sob vácuo



Fonte: Autoria própria

4.4 Tratamento Térmico

O Tratamento térmico foi realizado em um forno tubular contendo um tubo de alumina de 50 mm de diâmetro externo, 1000 mm de comprimento. Os tubos de sílica selados foram introduzidos no forno ainda em temperatura ambiente. O forno foi programado para aquecer a uma taxa de ≈ 5 °C/min até atingir a temperatura de tratamento de 1200 °C, onde permaneceram nesse patamar por 2 horas. As amostras foram resfriadas fora do forno.

4.5 Preparação metalográfica

Os cupons no estado bruto de fusão e os pós tratamento térmico passaram pela rota convencional de preparação metalográfica. Utilizaram-se lixas d'água de SiC (carbeto de silício) com malhas na seguinte ordem: #400; #500; #600; #800; #1000 e #1200. As arestas dos cupons foram arredondadas para remover os cantos vivos, e com isso, evitar o efeito de borda que favorece a nucleação e crescimentos preferenciais do revestimento nesses locais com maiores energias. A finalização foi realizada com pano de polimento e suspensão de sílica coloidal de 0,05 μm . Por fim, os cupons foram lavados com água corrente para a remoção dos resquícios proveniente da sílica coloidal e secas suavemente com papel.

4.6 Processo de revestimento via HAPC

4.6.1 Preparação do cimento

Os elementos doadores que compõe os cimentos utilizados para o processo de codeposição na aluminização e siliconização via *Pack Cementation* foram produzidas de duas formas. Em um tipo de preparação da liga doadora, realizou-se processo de fusão a arco dos elementos em formato de chapas e grânulos e, posterior, cominuição para transformá-los em pó. A outra preparação partiu das substâncias puras na forma de pó, realizando-se apenas a sua mistura. Essa diferença de preparos foi realizada apenas para as ligas de Al-Hf com o intuito de verificar se a alteração da atividade do Al teria alguma influência sobre a deposição do Hf no revestimento.

As ligas doadoras à base de Si-B, Si-Ge para a siliconização e Al-Hf para aluminização foram produzidos por fusão à arco por eletrodo de tungstênio não consumível em atmosfera de argônio semelhante aos passos descrito na produção da liga $\gamma\text{-TiAl}$ (subitem 4.1). As ligas prontas foram então quebradas e maceradas com o auxílio de pilão de aço e posteriormente um almofariz de ágata. Nesta etapa, devido à possibilidade de contaminação por desprendimento de partículas do pilão de aço, a liga triturada foi posta sobre um papel alumínio para se passar abaixo um ímã a fim de separar esses possíveis particulados indesejados. No preparo das

ligas doadoras Al-Y₂O₃ e Al-Hf, partiu-se das substâncias puras em pó, onde os mesmos foram devidamente pesados em uma balança analítica e misturados em um almofariz de ágata até a observação de uma mistura homogênea.

Todos os cimentos preparados seguiram a proporcionalidade percentual de 70 %p. de carga inerte, 30 %p. de liga doadora e 15-50 mg de haleto ativador. Durante os seus preparos, cada elemento foi pesado e misturado em um almofariz de ágata até a observação de uma mistura em pó de aparência homogênea. A escolha da composição percentual mássica do cimento, bem como a quantidade do haleto ativador, foram baseados em dados semelhantes encontrados em algumas literaturas (CHAIA *et al.*, 2020); (XIANG; ROSE; DATTA, 2003); (COCKERAM, 1995) e, a partir das interpretações obtidas nas simulações termodinâmicas com o *HSC Chemistry 6.0*.

A Tabela 3 descreve resumidamente as 5 diferentes composições atômicas das ligas doadoras utilizadas no processo de codeposição utilizadas na aluminização e siliconização dos cupons.

Tabela 3 – Composição percentual atômica das diferentes ligas doadoras preparadas e seus respectivos métodos de preparo

Cód.	Elementos doadores	Composição química	Método de preparação
A	Al-Hf	<ul style="list-style-type: none"> • 86,9 %at Al • 13,1 %at Hf 	Mistura dos elementos puros em forma de pó
B	Al-Hf	<ul style="list-style-type: none"> • 78,1 %at Al • 21,9 %at Hf 	Fusão a arco seguido de cominuição
C	Al-Y ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> • 89,3 %at Al • 10,7 %mol Y₂O₃ 	Mistura dos elementos puros em forma de pó
D	Si-B	<ul style="list-style-type: none"> • 90 %at Si • 10 %at B 	Fusão a arco seguido de cominuição
E	Si-Ge	<ul style="list-style-type: none"> • 90 %at Si • 10 %at Ge 	Fusão a arco seguido de cominuição

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4 são mostradas as massas utilizadas dos sais de haleto ativadores empregados na aluminização e siliconização, observando-se também que a alumina serviu de carga inerte para ambos processos.

Tabela 4 - Massa dos sais ativadores utilizados nos experimentos do processo de revestimento via *Pack Cementation*

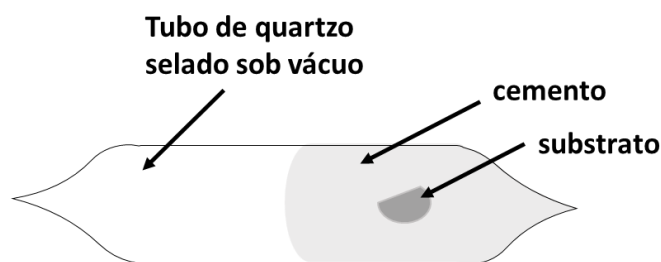
Carga Inerte	Revestimento	Haletos ativador
Al ₂ O ₃	Aluminização	• 40-50 mg BaCl ₂ .2H ₂ O
	Siliconização	• 40-50 mg LiF

Fonte: Autoria própria.

4.6.2 Montagem da cápsula para o revestimento dos cupons

O cimento e o cupom foram introduzidos nos tubos de sílica de modo que o cimento recobrisse toda a superfície do cupom para facilitar a interação entre o cimento/substrato. Posteriormente, os tubos de sílica contendo o cimento e a amostras passaram por purgas e selagem sob vácuo primário aproximado de 10⁻² mbar, procedimento semelhante ao de encapsulamento ao descrito no subitem 4.3. A Figura 27 ilustra esquematicamente uma cápsula selada sob vácuo contendo um cupom totalmente recoberto pelo cimento, pronto para ser levado ao forno.

Figura 27 – Desenho esquemático de um tubo de sílica selado contendo o cimento e a amostra no seu interior



Fonte: Autoria própria.

4.6.3 Processo de revestimento dos cupons

Os revestimentos por aluminização e siliconização foram realizados dentro de um forno tipo Mufla. Adotou-se um patamar de temperatura de 1000 °C para os revestimentos, pois, de acordo com o observado no diagrama de fases Ti-Al, o substrato não sofre modificações microestruturais, e, a partir das simulações

termodinâmicas no HSC *Chemistry* 6.0, são formadas espécies gasosas de haletos metálicos com pressões parciais potencialmente capazes de transportar os elementos a serem depositados na superfície dos substratos. Os revestimentos foram realizados nos tempos de 9 h, 16 h, 25 h e 36 h, para possibilitar o estudo cinético do crescimento do revestimento. O forno foi programado para elevar sua temperatura gradativamente até alcançar a temperatura final de 1000 °C. Para cada tempo de revestimento, as cápsulas seladas já montadas com os seus respectivos cimentos e cupons, foram introduzidas no forno tipo Mufla ainda em temperatura ambiente. Finalizado o período de revestimento, as cápsulas foram retiradas do forno em temperaturas a baixo de 400 °C, para evitar possíveis choques térmicos nas amostras.

4.7 Caracterização microestrutural dos cupons

4.7.1 Difração de raios X (DRX)

Para as medidas de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro da marca PanAnalytical® Empyrean, modelo X'pert Pro instalado no DEMAR-EEL-USP. A Tabela 5 mostra as condições adotadas para os experimentos de difração de raios X à temperatura ambiente. Inicialmente, foram utilizados tubos que emitem radiação Cu-K α , mas, ao longo do trabalho, o equipamento precisou passar por manutenções, se fazendo necessário a substituição por um tubo de radiação Mo-K α . Na identificação das fases cristalinas, foi utilizado o software High Score Plus da mesma marca do equipamento DRX, em conjunto com banco de dados cristalográficos COD_2013, PDF-2-Release-2004 e do Pearson's Crystal Data, que são baseados nas microfichas JCPDS.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para obtenção dos difratogramas

Parâmetros	Condições	
<i>Radiação</i>	Cu-K α	Mo-K α
<i>Tensão elétrica</i>	40 kV	40 kV
<i>Corrente elétrica</i>	30mA	30mA
<i>Intervalo (2θ)</i>	20° - 90°	20° - 90°
<i>Passo angular</i>	0,02°	0,02°
<i>Tempo de contagem por ponto</i>	150s	150s

Fonte: Autoria própria.

4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Os cupons sem revestimento foram embutidos à quente para a microanálise no MEV/EDS. Utilizou-se resina fenólica (baquelite), sob uma pressão de compactação aproximada de 20 psi por cerca de 15 min. Para a microanálise dos cupons revestidos, as amostras foram embutidas a frio com resina epóxi devido a precaução em preservar a integridade física e química da camada protetora formada, diminuindo interferências de processos que envolvam temperaturas e aplicações de pressão. Ressalta-se, que em ambos os casos, o posicionamento da amostra para os embutimentos foi de modo que proporcionasse a microanálise na face da seção perpendicular à superfície dos cupons. Após os embutimentos, as amostras passaram pelo método convencional de preparação metalográfica, semelhante ao descrito no subitem 4.5, limpeza ultrassônica com acetona, lavagem com água corrente e secas no ar quente.

As micrografias foram obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI® modelo TM3000 instalado no DEMAR-ELL-USP, onde operou com uma tensão de aceleração de elétrons de 15 kV. As micrografias foram obtidas a partir de feixes de elétrons retroespalhados, que geram imagens com contrastes químicos/composições em tons de cinzas, o que permite a identificação qualitativa das fases presentes. A composição química semi-quantitativa foi determinada pela análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS) por raios X, com um equipamento da marca OXFORD® modelo SwiftED3000 acoplado ao MEV

HITACHI® TM3000. Foram realizadas análises de composição pontual, ponto a ponto em linha reta para construção de um perfil composicional das camadas dos revestimentos formados nos cupons e em seleção de áreas das microrregiões observadas.

4.8 Simulações Termodinâmicas

O programa de computador HSC *Chemistry* 6.0 foi utilizado para verificar a estabilidade termodinâmica dos haletos ativadores $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e LiF , e, permitiu uma comparação com os demais haletos ativadores convencionalmente utilizados por outros autores. Também foram realizadas simulações para averiguar quais são as principais espécies gasosas com potenciais químicos para serem os vetores transportadores dos elementos doadores na deposição à 1000 °C. Além disso, o software foi aplicado para prever as possíveis equações das reações químicas envolvidas no processo de revestimento.

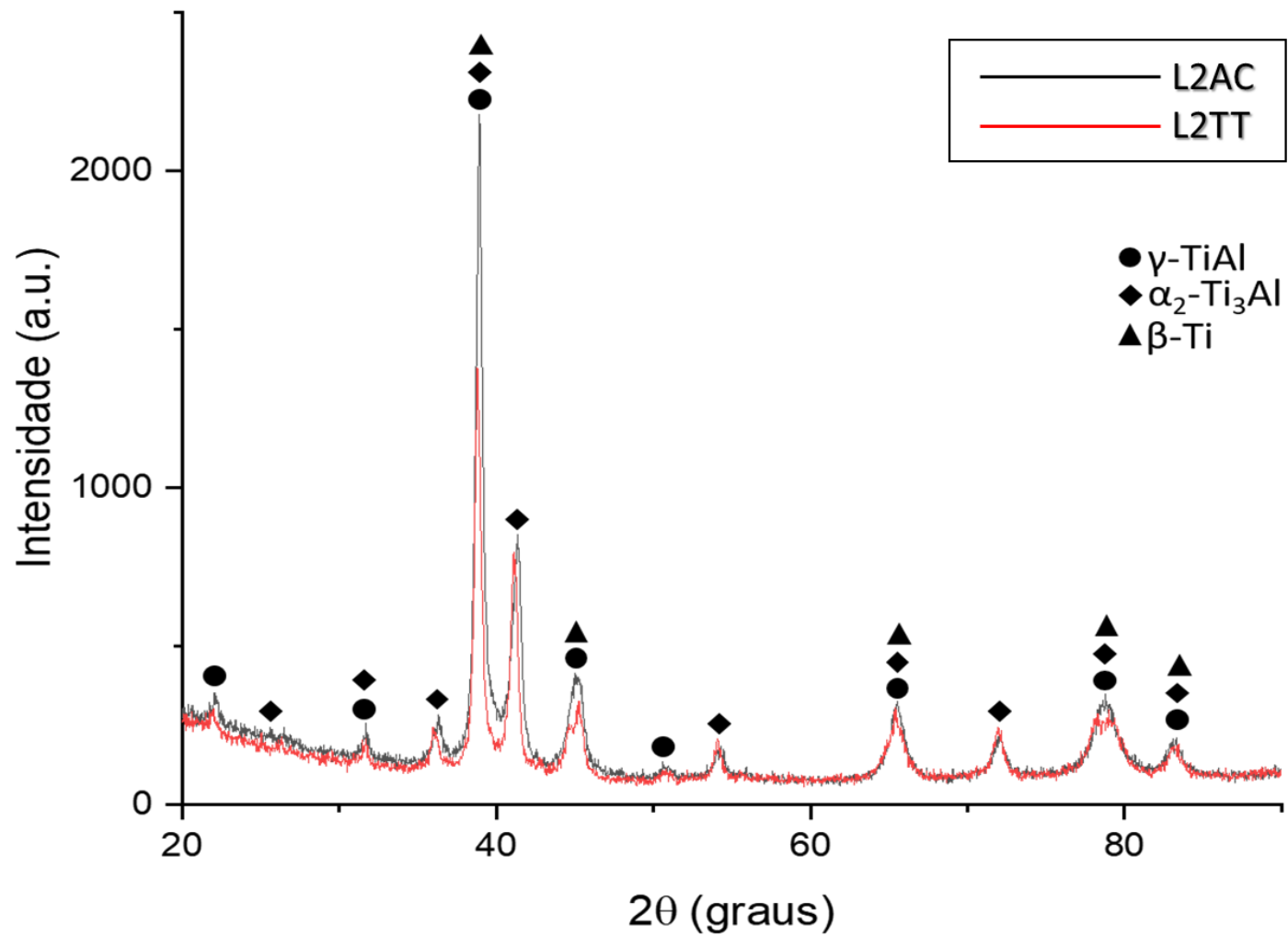
Os cálculos das reações químicas são divididos em duas etapas. A primeira etapa compreende a interação entre cimento/gás, simulando-se a formação gasosa dos haletos metálicos. Portanto, são introduzidas como variáveis de entrada as massas utilizadas experimentalmente do cimento e do haleto ativador. A segunda etapa consiste na simulação da interação entre o gás e a superfície do substrato. Para isso, foram introduzidos como parâmetro de entrada os valores em mols das fases condensadas obtidas no cálculo da primeira etapa. Para fins de simplificação da interpretação da simulação, assume-se que a composição da fase gasosa na superfície do substrato e no interior do cimento é praticamente inalterada. Em ambas as etapas, as variáveis de pressão (fixada em 1 atm) e a temperatura são consideradas intensivas. Por fim, realizou-se o cálculo do gradiente de pressões parciais entre o cimento/gás e gás/substrato, com o objetivo de prever as possíveis espécies formadas e consumidas durante os processos de deposição.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização microestrutural do substrato Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B

A Figura 28 mostra comparativamente os difratogramas do substrato L2AC e L2TT. Com os difratogramas plotados em um mesmo eixo X e Y, observa-se que os ângulos de Bragg praticamente coincidem entre si, indicando que possivelmente o cupom não teve alterações de fases cristalográficas após ser submetido ao tratamento térmico. Foram identificadas três fases para ambos os cupons, sendo a fase γ -TiAl de estrutura cristalina tetragonal compacta ($L1_0$) e grupo espacial $P4/mmm$, α_2 -Ti₃Al hexagonal compacta ($D0_{19}$) e grupo espacial $P6_3/mmc$, e β -Ti cúbica de corpo centrado e grupo espacial $Im-3m$. Os picos de difração mais intensos são observados por volta de $\approx 38,8^\circ$, $\approx 41,3^\circ$ e $\approx 45,0^\circ$. A intensidade relativa desses picos pode estar associada a sobreposição da difração de picos característicos das três fases observadas em $\approx 38,8^\circ$, da sobreposição de duas fases em $\approx 45,0^\circ$ e no ângulo $\approx 41,3^\circ$, seria pela quantidade relativamente maior da fase α_2 -Ti₃Al nos cupons. Não foi possível identificar picos característicos que auxiliem na diferenciação das fases α ou β -Ti, mas, de acordo com outros autores (BRAUN *et al.*, 2017); (DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2017) que caracterizaram ligas TNM e com os resultados obtidos através do MEV/EDS, essa fase possivelmente se trata da fase β -Ti.

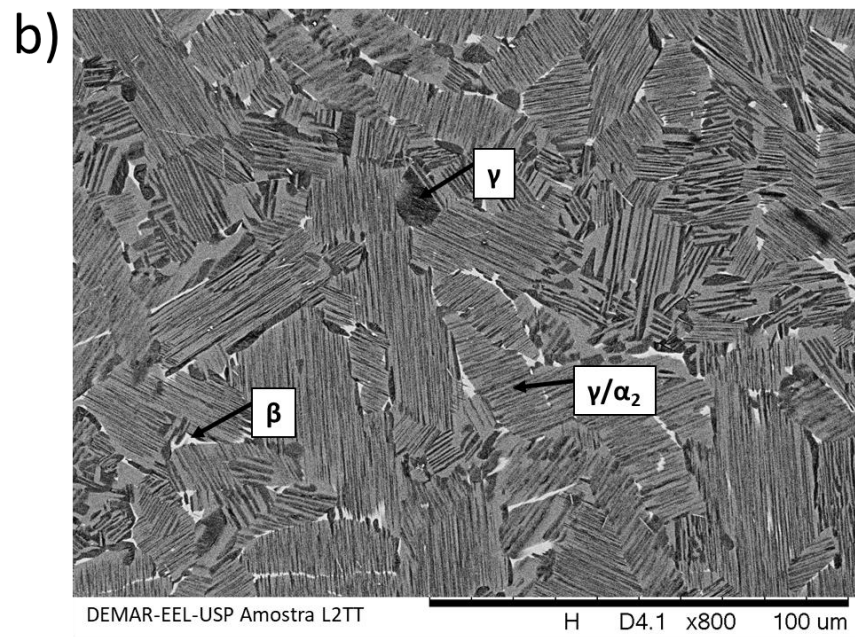
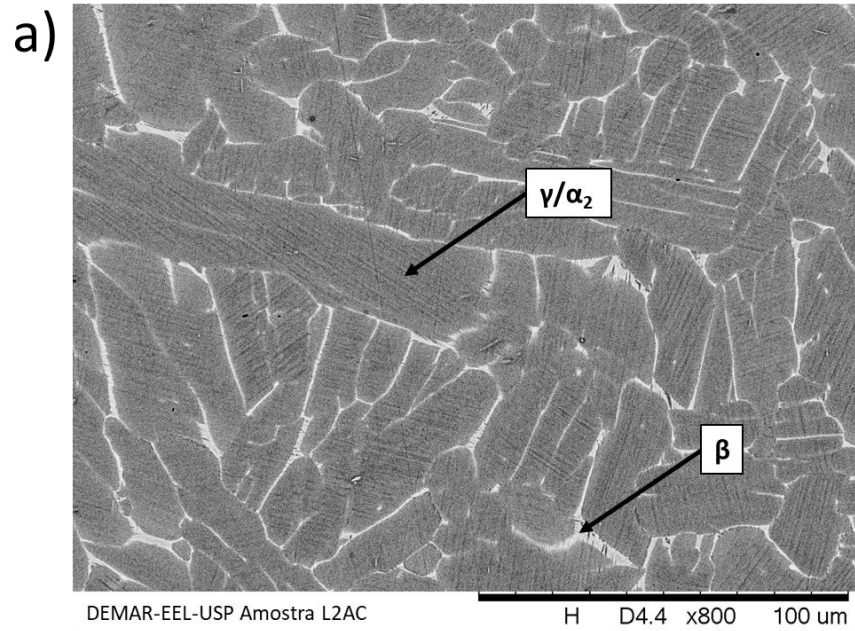
Figura 28 - Difratoformas comparativo entre os substratos L2AC e L2TT



Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 mostra as micrografias obtidas pelo MEV dos substratos L2AC e L2TT, com aumento de 100x. É possível observar três tons de cinza nas micrografias da Figura 29a e 29b, o que indica a existência de 3 fases em cada amostra. Os contrastes das tonalidades de cinza das imagens são associados ao número atômico médio. Na figura 29a, identificou-se grãos com lamelas finas de α_2 -Ti₃Al (cinza) e γ -TiAl (cinza escuro). Nos contornos de grãos foram identificadas a fase β -Ti (cinza claro) presente à temperatura ambiente, resultante da composição nominal da liga possuir os elementos Nb e Mo, que são estabilizadores de fase β . A figura 29b corresponde a micrografia da amostra L2TT, onde grãos contendo fases α_2 -Ti₃Al (cinza) e γ -TiAl (cinza escuro) estão formadas em lamelas mais espessas que o da amostra L2AC, e isso pode ser justificado por uma maior difusão proveniente do tratamento térmico. A fase γ -TiAl (cinza escuro) é observada em forma de núcleos precipitados, possivelmente resultante da transformação de fases $\beta \rightarrow \gamma$. Assim como na amostra L2AC, a fase β -Ti (cinza claro) também está presente em várias regiões fronteiriças dos grãos γ/α_2 , aparentemente em frações volumétricas menores devido as transformações de fases $\beta \rightarrow \gamma$. Esses substratos foram submetidos ao tratamento térmico com a finalidade de aliviar possíveis tensões microestruturais gerados após a fusão a arco da liga, sem que ocorresse alteração da sua microestrutura.

Figura 29 - Micrografias das amostras L2AC (a) e L2TT (b)

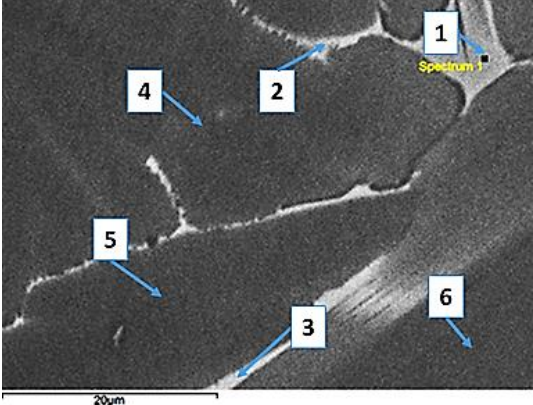
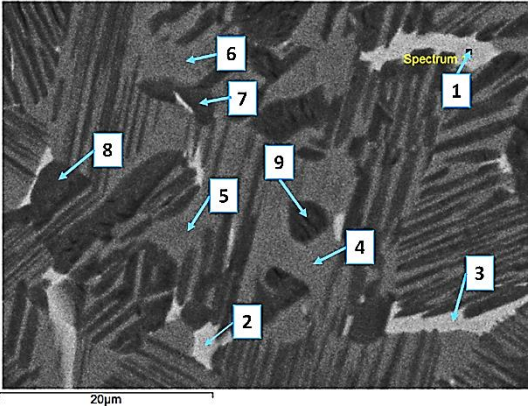


Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6 mostra a medida semi-quantitativa da composição química para cada fase identificada nas micrografias de MEV/EDS das amostras L2AC e L2TT. Os valores de boro não constam nas microanálises de EDS das Tabelas 6 e 7 devido ao equipamento com janela de berílio não conseguir analisar elementos leves ($Z < 11$). Na micrografia da amostra L2AC as fases lamelares γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al formadoras dos grãos, possuem espessuras finas, e nessa ampliação impossibilitou a análise da composição química individual das mesmas, caracterizando-se, então, a composição química do grão lamelar. Para a amostra L2TT, tem-se a identificação das lamelas com espessuras maiores que na L2AC, permitindo a identificação química pontual de cada fase. Nas fases (α ; β)-Ti é possível observar quantidades de Nb e Mo superiores em relação a composição global da liga (Nb = 4 %at. e Mo=1 %at.). Acredita-se, que essas concentrações de Nb e Mo possam estar associados a miscibilidade dos elementos com a fase β -Ti para formação de soluções sólidas e, por serem os elementos estabilizadores de fase β , ou seja, responsáveis por trazer essa fase metaestável para a temperatura ambiente. Segundo Clemens e Mayer (2013), as fases β -Ti possuem um enriquecimento de Mo maior que o de Nb, e isso, justifica-se pelo fato de que o Mo é um estabilizador de fase β 4 vezes maior que o Nb. Kolli *et al.* (2018) subdividem as ligas β -Ti em quase- β -Ti e β -Ti metaestável e β -Ti estável. Dentro dessa divisão, menciona que as ligas β -Ti metaestáveis podem formar fases ou partículas de α -Ti quando submetidos a tratamentos térmicos isotérmicos.

A Tabela 7 mostra um comparativo quantitativo da composição comercial da liga TNM[®]-B1 com as amostras L2AC e L2TT. As composições químicas dos cupons produzidos neste trabalho apresentaram valores próximos ao da liga comercial, alcançando-se com sucesso o objetivo da sua reprodução em laboratório para prosseguir com as demais etapas deste trabalho. Essas variações dos percentuais atômicos observadas pode ter influência do boro, pois o mesmo não fez parte do valor da composição global da liga medido pelo EDS e por pequenas perdas associada a volatilidade do alumínio durante o processo de fusão da liga.

Tabela 6 - Variação da composição química medida por EDS nas fases presentes das amostras L2AC E L2TT

AMOSTRA L2AC						
	% Atômica				Fases	
	Al	Ti	Nb	Mo		
1	34,72	57,31	5,90	2,08	α ; β -Ti	
2	37,08	54,58	5,63	2,71		
3	36,00	54,67	5,90	3,43		
4	41,28	53,29	4,29	1,14	γ -TiAl / α_2 -Ti ₃ Al	
5	41,48	53,16	4,49	0,87		
6	41,24	53,16	4,50	1,10		
AMOSTRA L2TT						
	% Atômica				Fases	
	Al	Ti	Nb	Mo		
1	34,57	56,33	5,40	3,69	α ; β -Ti	
2	34,88	56,12	5,44	3,56		
3	35,48	55,65	5,38	3,48		
4	39,62	54,84	4,27	1,27	α_2 -Ti ₃ Al	
5	39,53	54,88	4,38	1,21		
6	38,88	55,38	4,60	1,13		
7	43,78	50,39	4,91	0,92	γ -TiAl	
8	44,55	50,07	4,49	0,89		
9	42,53	51,61	4,75	1,11		

Fonte: A autoria própria.

Tabela 7 – Medidas comparativas da composição atômica entre uma liga TNM com as amostras L2AC e L2TT

Elementos	Composição Liga TNM™	EDS Amostra L2AC	EDS Amostra L2TT
	% atômico	% atômico	% atômico
Ti	51,40	54,18	52,73
Al	43,50	40,23	40,98
Nb	4,00	4,47	4,84
Mo	1,00	1,11	1,45
B	0,10	ND*	ND*

*ND – Não detectado por EDS

Fonte: Autoria própria.

5.2 Mecanismos de deposição

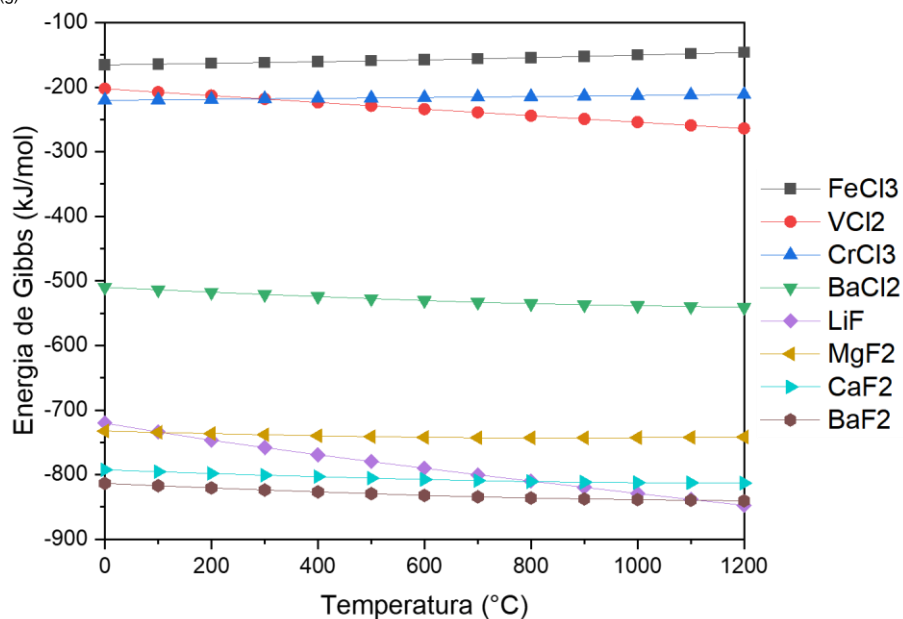
5.2.1 Escolha do haleto ativador e da temperatura de deposição

O gráfico da Figura 30 resulta da simulação termodinâmica e auxilia na escolha dos possíveis sais ativadores que podem ser utilizados no processo HAPC em uma determinada temperatura. Neste caso, foram calculados os valores da energia livre de Gibbs dos sais de cloretos e fluoretos para temperaturas até 1200 °C. Observa-se no gráfico que os cloretos possuem baixa estabilidade termodinâmica ao longo da faixa de temperatura simulada, ou seja, esses sais expostos principalmente em altas temperaturas geram grandes quantidades de espécies gasosas para formar vetores transportadores dos elementos doadores do cimento para a superfície do metal base, mesmo para pequenas quantidades de sais ativadores na mistura. Os fluoretos também correspondem a potenciais sais ativadores para o mecanismo de deposição, porém, comparando-os com os cloretos, estes possuem decomposição mais lenta por serem termodinamicamente mais estáveis, logo, menos quantidades de espécies gasosas disponíveis para as reações acontecerem.

Portanto, para a escolha dos sais ativadores, cloreto de bário dihidratado e fluoreto de lítio, além da observação das suas estabilidades termodinâmicas, foram considerados:

- A utilização normalmente de sais de cloretos no processo de aluminização, assim como o de sais de fluoretos na siliconização, ambos para processos envolvendo *Pack Cementation* encontrados em diversas pesquisas de outros autores;
- A dificuldade em encontrar referências na literatura que utilizam o sal $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o LiF como sais ativadores no processo *Pack Cementation*;
- A observação do comportamento na prática dos sais ativadores $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e LiF sobre os mecanismos de deposição do presente trabalho.

Figura 30 - Energia livre de Gibbs (kJ/mol) de formação para alguns ativadores considerando 1 mol de $\text{Cl}_{2(g)}/\text{F}_{2(g)}$



Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Análise termodinâmica do processo de revestimento via HAPC – Etapa 1

A primeira etapa do cálculo termodinâmico foi realizada para se observar a evolução da composição gasosa e as suas respectivas pressões parciais dentro de um reator com uma pressão total fixada de 1atm e em uma faixa de temperatura pré-estabelecida.

○ Aluminização

A Figura 31 mostra a simulação termodinâmica para identificação das espécies gasosas formadas a partir das reações do haleto de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com os

respectivos elementos doadores do cimento, Al-Hf e Al-Y₂O₃. Como dados de entrada para as simulações, foram inseridos massa de 50 mg de BaCl₂.2H₂O_(s) e 1 g de Al-(Hf;Y₂O₃)_(s). A fim de facilitar a obtenção da massa do haleto ativador, as espécies gasosas formadas no processo *Pack Cementation* foram consideradas como uma mistura ideal. De acordo com os cálculos termodinâmicos cimento/gás, essa massa do haleto ativador é suficiente para fixar a pressão dentro da cápsula do tubo de sílica próxima a 1 atm, cujo volume interno é de aproximadamente 10 cm³, à 1000 °C. A Figura 31a mostra que H_{2(g)}, AlCl_(g), BaCl_{2(g)} e HCl_(g) representam as principais composições de espécies gasosas formadas no equilíbrio termodinâmico do sistema cimento/gás (Al-Hf_(s) + BaCl₂.2H₂O_(s)) à 1000 °C. Isso se deve às suas pressões parciais relativamente altas no sistema, que podem também ser interpretadas como alto potencial químico. Com isso, esses gases estão majoritariamente presentes no interior do reator e provavelmente são os fixadores da pressão total do sistema. A fase gasosa de monocloreto de alumínio corresponde ao principal haleto metálico na deposição do alumínio. Embora com pressões bem próximas a 10⁻¹⁰atm, os cloretos de háfnio HfCl_{3(g)}, HfCl_{2(g)} são os possíveis vetores de deposição de háfnio na superfície do substrato. Na Figura 31b estão representadas as composições das fases gasosas formadas pela interação no sistema cimento/gás (Al-Y₂O_{3(s)} + BaCl₂.2H₂O_(s)). É possível observar que, assim como na simulação anterior, aparecem as fases gasosas de cloretos de alumínio AlCl_(g), AlCl_{2(g)}, AlCl_{3(g)}, onde se destaca o monocloreto de alumínio como a espécie com efeitos significativos para o transporte de alumínio e condensação na superfície do substrato, sendo as pressões parciais acima de 10⁻⁵atm. Para a deposição do ítrio, tem-se a fase YCl_{3(g)}, mesmo que em quantidades talvez não tão significativas por apresentar baixa atividade química. Em ambos os casos do processo de aluminização, as fases gasosas de H_{2(g)} e HCl_(g) estão presentes na composição dos gases formados no sistema e podem ser provenientes de uma das reações de decomposição do haleto ativador em altas temperaturas conforme é sugerido no balanço estequiométrico a seguir, ao ser utilizado HSC *Chemistry* 6.0:

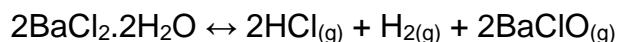
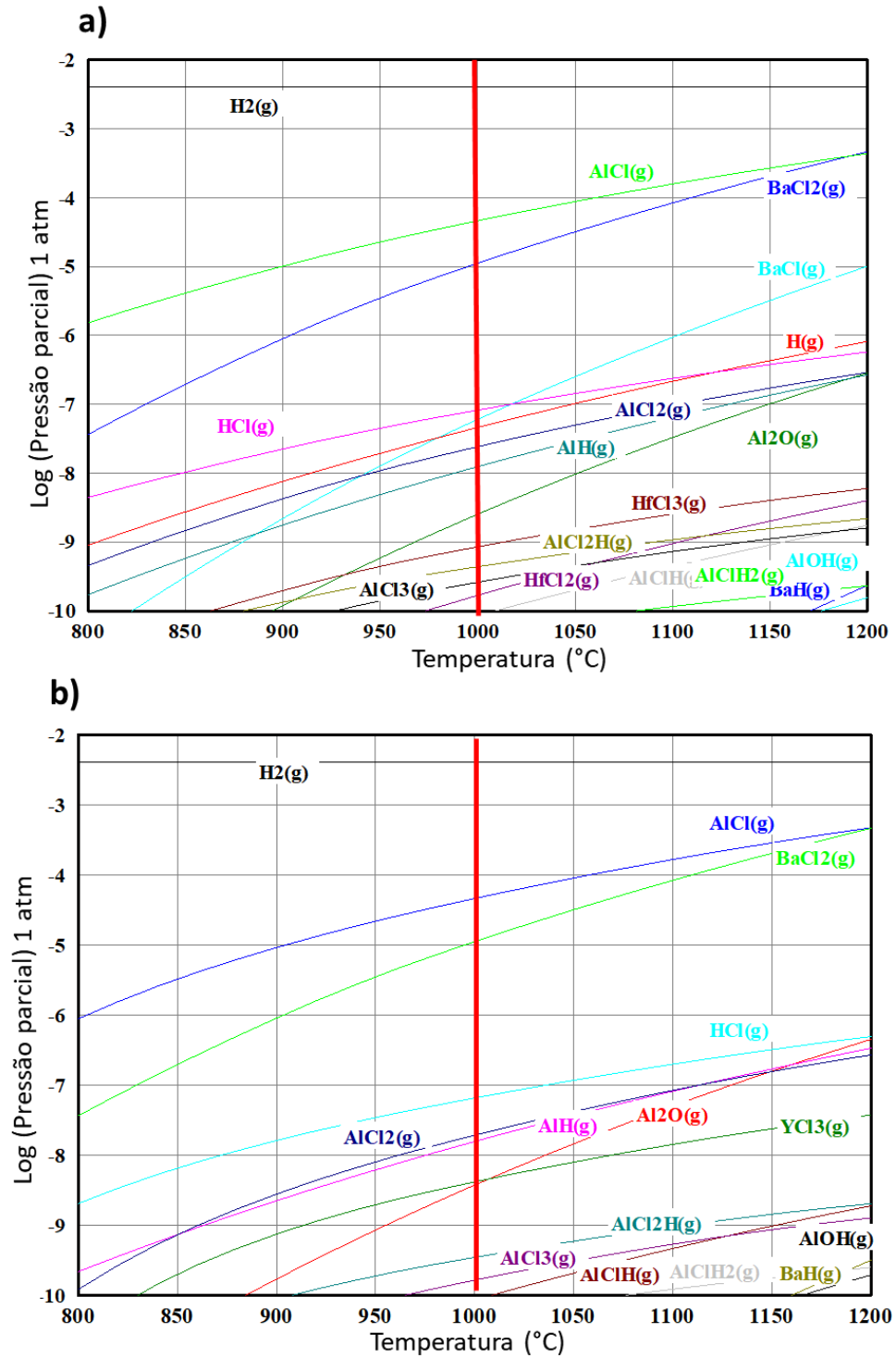


Figura 31 - Perfil logarítmico das pressões parciais dos haletos metálicos formados pelas reações entre o haleto ativador $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com os elementos doadores a) Al-Hf e b) Al- Y_2O_3

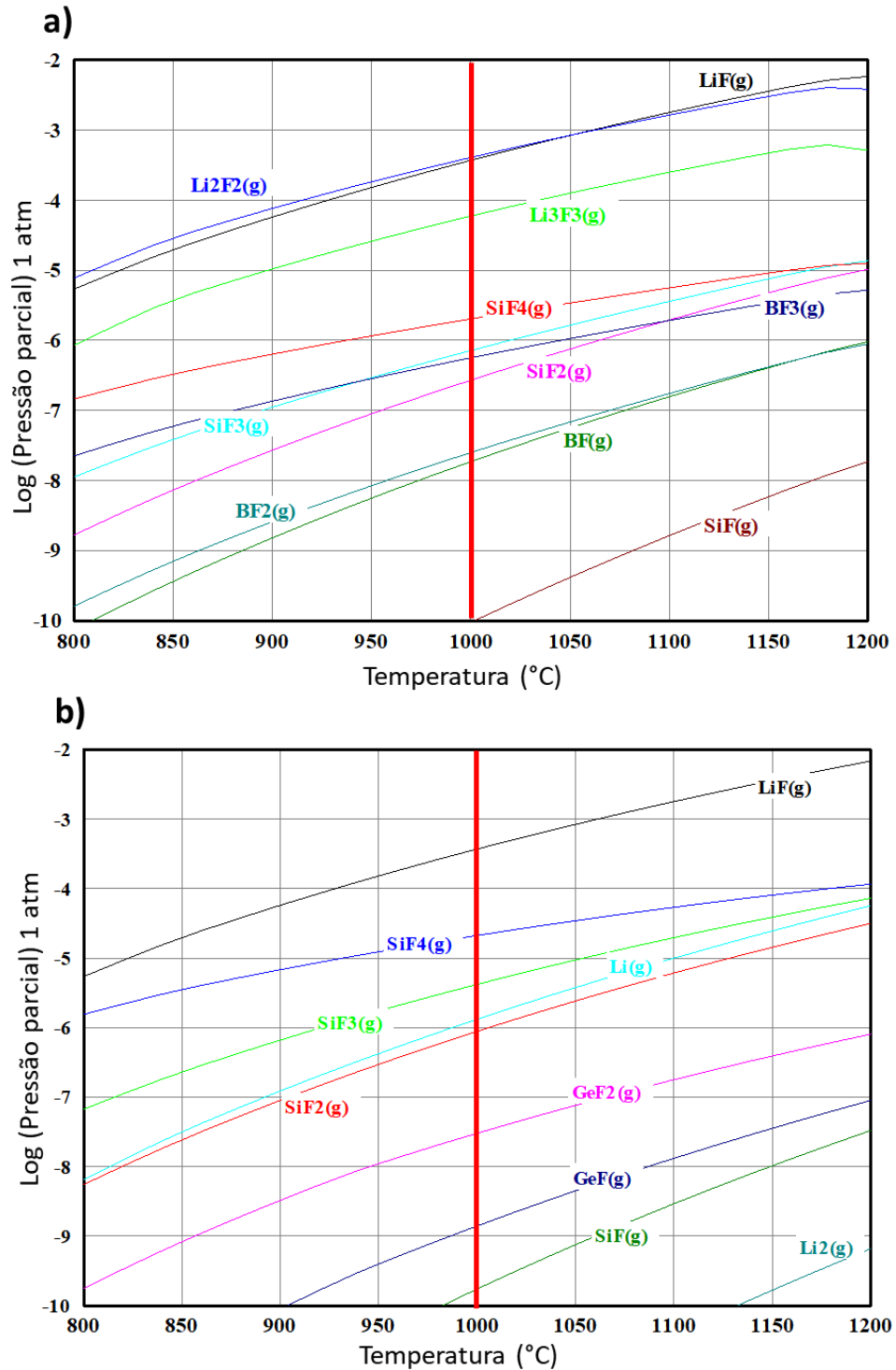


Fonte: Autoria própria.

- *Siliconização*

Seguindo a mesma metodologia do processo anterior, a Figura 32 mostra o gráfico logarítmico das pressões parciais em função da temperatura para a composição das fases gasosas formadas a partir dos equilíbrios termodinâmicos do processo de siliconização por HAPC. Inseriu-se como dados de entrada os elementos doadores do cimento $\text{Si-B}_{(s)}$; $\text{Si-Ge}_{(s)}$ ($m = 1\text{g}$) e o haleto ativador $\text{LiF}_{(s)}$ ($m = 50\text{mg}$) para os cálculos termodinâmicos da etapa 1 cimento/gás. Iniciando-se pela Figura 32a, tem-se os fluoretos de silício $\text{SiF}_{4(g)}$, $\text{SiF}_{3(g)}$, $\text{SiF}_{2(g)}$, $\text{SiF}_{(g)}$ como espécies gasosas disponíveis para o transporte do silício até a superfície do substrato, sendo a espécie $\text{SiF}_{4(g)}$ termodinamicamente mais favorável por apresentar pressões parciais de maiores significância frente às outras fases. Com relação à deposição de boro, tem-se como vetores transportadores os fluoretos de boro $\text{BF}_{3(g)}$, $\text{BF}_{2(g)}$ e $\text{BF}_{(g)}$. Dentre as espécies gasosas formadas no sistema mostrado na Figura 32b, os fluoretos de silício também são as espécies gasosas promissoras para a deposição do silício na superfície do substrato, com a fase $\text{SiF}_{4(g)}$ possivelmente de maior quantidade disponível por apresentar o maior potencial químico. O transporte na fase gasosa para a deposição do germânio pode estar acontecendo a partir das duas fases de fluoretos de germânio $\text{GeF}_{2(g)}$ e $\text{GeF}_{(g)}$.

Figura 32 - Perfil logarítmico das pressões parciais dos haletos metálicos formados pelas reações entre o haleto ativador LiF com os elementos doadores a) Si-B e b) Si-Ge



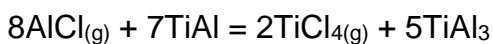
Fonte: Autoria própria.

5.2.3 Análise termodinâmica do processo de revestimento via HAPC – Etapa 2

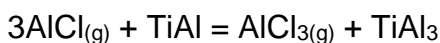
A segunda etapa da análise termodinâmica do mecanismo de deposição consiste em efetuar os cálculos termodinâmicos da interação entre as espécies gasosas resultantes da etapa 1 e o substrato $TiAl_{(s)}$ ($m = 1$ g). Após isso, foram efetuados os cálculos dos gradientes de pressões das espécies gasosas ($\Delta P = P_{gás/substrato} - P_{cimento/gás}$), a fim de estimar as espécies que se formaram ou foram consumidas durante o processo de revestimento à 1000 °C. Nota-se que, os elementos Nb, Mo e B presentes na composição global da liga do substrato não foram incluídos na simulação por se assumir que os mesmos não teriam efeito significativo devido às suas baixas atividades químicas.

o *Aluminização*

A Tabela 8 mostra os três cálculos termodinâmicos relacionados aos equilíbrios cimento/gás, gás/substrato e o cálculo de equilíbrio final. Pode-se inferir que, essas condições permitem a deposição do $Al_{(s)}$ a partir de $AlCl_{(g)}$, assim como a deposição de $Hf_{(s)}$ transportado pelas fases gasosas dos cloretos de háfnio ($HfCl_x)_{(g)}$, uma vez que o gradiente de pressão entre as fases dessas espécies gasosas geradas do cimento demonstraram queda quando colocados em contato com o substrato $TiAl_{(s)}$. De acordo com o diferencial de pressão, foram formadas fases gasosas de cloreto de titânio ($TiCl_x)_{(g)}$ mas, seguindo a lógica do ciclo halogênico do processo HAPC, essas espécies provavelmente sofrem dessorção para formar novos vetores transportadores de deposição até o seu consumo total. A prática experimental mostrou que a deposição de alumínio forma revestimentos com fase rica em alumínio $TiAl_3$ e baixas concentrações atômicas de háfnio. Propõe-se que essas reações envolvidas no processo de aluminização Al-Hf à temperatura de 1000 °C foram majoritariamente de troca conforme alguns exemplos a seguir:



$$\Delta G_r^0 = -91.350 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_r^0 = -103.063 \text{ kJ/mol}$$

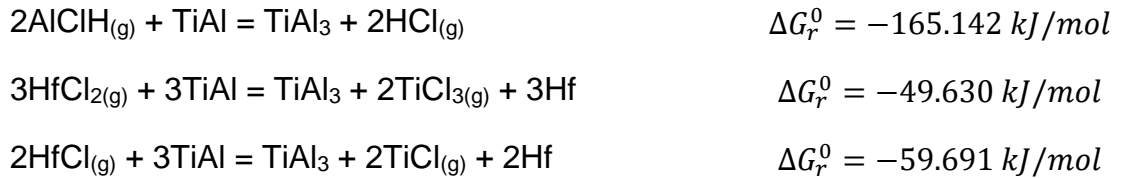


Tabela 8 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Al, Hf e o substrato γ -TiAl

Espécies	Pressões parciais de equilíbrio		Gradiente de pressão
	$p_{\text{cem/gás}}$	$p_{\text{gás/substrato}}$	$\Delta P = p_{\text{gás/sub}} - p_{\text{cem/gás}}$
	[atm]	[atm]	[atm]
$\text{AlCl}_{(g)}$	5,24E-05	5,05E-05	-1,91E-06
$\text{AlCl}_{2(g)}$	2,84E-08	3,65E-07	3,37E-07
$\text{AlCl}_{3(g)}$	3,14E-10	5,39E-08	5,36E-08
$\text{AlClH}_{(g)}$	9,68E-11	9,06E-11	-6,24E-12
$\text{AlClH}_{2(g)}$	5,63E-11	5,12E-11	-5,15E-12
$\text{AlCl}_2\text{H}_{(g)}$	5,12E-10	6,40E-09	5,88E-09
$\text{H}_{2(g)}$	9,99E-01	9,99E-01	1,00E-04
$\text{HfCl}_{2(g)}$	1,09E-10	1,00E-17	-1,09E-10
$\text{HfCl}_{3(g)}$	5,67E-10	6,99E-16	-5,67E-10
$\text{HfCl}_{4(g)}$	1,04E-11	1,71E-16	-1,04E-11
$\text{HCl}_{(g)}$	8,49E-08	1,10E-06	1,02E-06
$\text{TiCl}_{(g)}$	0,00E+00	3,92E-12	3,92E-12
$\text{TiCl}_{2(g)}$	0,00E+00	6,22E-09	6,22E-09
$\text{TiCl}_{3(g)}$	0,00E+00	2,29E-09	2,29E-09
$\text{TiCl}_{4(g)}$	0,00E+00	5,12E-13	5,12E-13

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 9 estão agrupados os cálculos termodinâmicos das etapas 1, 2 e o diferencial de pressão para o processo de revestimento que envolve a codeposição Al-Y. A espécie $\text{AlCl}_{(g)}$ também se apresenta como a principal fase para o transporte do alumínio no mecanismo de deposição para a formação das camadas de revestimento TiAl_2 e TiAl_3 das amostras do grupo L2TTC. A deposição de ítrio pode estar atrelada a espécie $\text{YCl}_{3(g)}$, presente no gás com uma baixa pressão parcial.

Tabela 9 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Al, Y e o substrato γ -TiAl

Espécies	Pressões parciais de equilíbrio		Gradiente de pressão $\Delta P = P_{\text{gás/sub}} - P_{\text{cem/gás}}$
	$P_{\text{cem/gás}}$ [atm]	$P_{\text{gás/substrato}}$ [atm]	
AlCl _(g)	4,61E-05	4,45E-05	-1,60E-06
AlCl _{2(g)}	1,92E-08	2,84E-07	2,64E-07
AlCl _{3(g)}	1,64E-10	3,70E-08	3,68E-08
AlClH _(g)	8,52E-11	7,99E-11	-5,34E-12
AlClH _{2(g)}	4,96E-11	4,51E-11	-4,45E-12
AlH _(g)	1,57E-08	9,60E-10	-1,47E-08
AlH _{2(g)}	1,07E-12	6,37E-14	-1,00E-12
AlH _{3(g)}	9,92E-12	5,74E-13	-9,35E-12
Al ₂ O _(g)	3,74E-09	2,04E-10	-3,53E-09
H _{2(g)}	4,08E-03	3,84E-03	-2,33E-04
HCl _(g)	6,54E-08	9,71E-07	9,05E-07
TiCl _(g)	0,00E+00	3,46E-12	3,46E-12
TiCl _{2(g)}	0,00E+00	4,83E-09	4,83E-09
TiCl _{3(g)}	0,00E+00	1,57E-09	1,57E-09
TiCl _{4(g)}	0,00E+00	3,09E-13	3,09E-13
YCl _{3(g)}	4,15E-09	4,15E-10	-3,73E-09

Fonte: Autoria própria.

○ *Siliconização*

Análise termodinâmica foi realizada em vista de descrever os mecanismos de deposição para o sistema envolvendo o silício e boro como elementos doadores no cimento e o fluoreto de lítio como haleto ativador, para um processo acontecendo também à 1000 °C. Na Tabela 10 estão expostos os cálculos agrupados, referentes às duas etapas da interação cimento/gás, gás/substrato e o seu diferencial de pressão. Portanto, de acordo com os valores das pressões parciais de formação dos haletos metálicos de silício e flúor, as fases gasosas SiF_{2(g)}, SiF_{3(g)} e SiF_{4(g)} apresentam alto potencial químico, conseqüentemente, compõem as maiores quantidades de espécies disponíveis para efetuar o transporte do silício até a superfície do substrato. E, é observado uma acentuada queda das pressões parciais na interface gás/substrato. O boro depositado no substrato a partir das

espécies gasosas $\text{BF}_{(g)}$, $\text{BF}_{2(g)}$ e $\text{BF}_{3(g)}$, sendo o trifluoreto de boro o maior responsável pelo transporte do mesmo. Os cálculos termodinâmicos mostram que foram formadas algumas espécies gasosas com pressões parciais importantes envolvendo o titânio $\text{TiF}_{(g)}$, $\text{TiF}_{2(g)}$, $\text{TiF}_{3(g)}$ e o alumínio $\text{AlF}_{(g)}$, $\text{AlF}_{2(g)}$, $\text{Al}_2\text{F}_{6(g)}$. As reações de troca que acontecem de forma espontânea no processo de deposição Si e B podem ser escritas da seguinte forma:



Tabela 10 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Si, B e o substrato γ -TiAl

Espécies	Pressões parciais de equilíbrio		Gradiente de pressão
	$p_{\text{cem/gás}}$ [atm]	$p_{\text{gás/substrato}}$ [atm]	$\Delta P = p_{\text{gás/sub}} - p_{\text{cem/gás}}$ [atm]
$\text{BF}_{(g)}$	1,41E-08	5,32E-20	-1,41E-08
$\text{BF}_{2(g)}$	1,73E-08	2,34E-20	-1,73E-08
$\text{BF}_{3(g)}$	3,53E-07	1,72E-19	-3,53E-07
$\text{SiF}_{(g)}$	8,79E-11	1,42E-21	-8,79E-11
$\text{SiF}_{2(g)}$	2,28E-07	1,33E-18	-2,28E-07
$\text{SiF}_{3(g)}$	5,50E-07	1,15E-18	-5,50E-07
$\text{SiF}_{4(g)}$	1,41E-06	1,06E-18	-1,41E-06
$\text{Si}_2\text{F}_{6(g)}$	3,61E-13	1,57E-36	-3,61E-13
$\text{TiF}_{(g)}$	0,00E+00	1,17E-10	1,17E-10
$\text{TiF}_{2(g)}$	0,00E+00	5,11E-06	5,11E-06
$\text{TiF}_{3(g)}$	0,00E+00	1,62E-05	1,62E-05
$\text{LiAlF}_{4(g)}$	0,00E+00	1,19E-04	1,19E-04
$\text{Al}_{(g)}$	0,00E+00	4,37E-09	4,37E-09
$\text{AlF}_{(g)}$	0,00E+00	5,03E-04	5,03E-04
$\text{AlF}_{2(g)}$	0,00E+00	9,26E-06	9,26E-06
$\text{AlF}_{3(g)}$	0,00E+00	8,96E-06	8,96E-06
$\text{Al}_2\text{F}_{6(g)}$	0,00E+00	3,43E-10	3,43E-10

Fonte: Autoria própria.

Com relação à deposição de silício e germânio, a Tabela 11 mostra um mecanismo de deposição semelhante ao do silício com boro. A deposição de germânio ocorre pelas reações de troca envolvendo as fases gasosas de fluoreto de germânio $\text{GeF}_{(g)}$ e $\text{GeF}_{2(g)}$ segundo as seguintes reações:



Tabela 11 - Composição das espécies gasosas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre os haletos metálicos de Si, Ge e o substrato $\gamma\text{-TiAl}$

Espécies	Pressões parciais de equilíbrio		Gradiente de pressão
	$P_{\text{cem/gás}}$	$P_{\text{gás/substrato}}$	$\Delta P = P_{\text{gás/sub}} - P_{\text{cem/gás}}$
	[atm]	[atm]	[atm]
$\text{GeF}_{(g)}$	6,72E-10	2,03E-18	-6,72E-10
$\text{GeF}_{2(g)}$	7,21E-09	7,98E-18	-7,21E-09
$\text{SiF}_{(g)}$	8,63E-11	1,32E-21	-8,63E-11
$\text{SiF}_{2(g)}$	2,20E-07	1,24E-18	-2,20E-07
$\text{SiF}_{3(g)}$	5,20E-07	1,07E-18	-5,20E-07
$\text{SiF}_{4(g)}$	1,31E-06	9,84E-19	-1,31E-06
$\text{Si}_2\text{F}_6(g)$	3,23E-13	1,36E-36	-3,23E-13
$\text{TiF}_{(g)}$	0,00E+00	1,17E-10	1,17E-10
$\text{TiF}_{2(g)}$	0,00E+00	5,10E-06	5,10E-06
$\text{TiF}_{3(g)}$	0,00E+00	1,62E-05	1,62E-05
$\text{TiF}_{4(g)}$	0,00E+00	3,36E-11	3,36E-11
$\text{AlF}_{(g)}$	0,00E+00	5,02E-04	5,02E-04
$\text{AlF}_{2(g)}$	0,00E+00	9,24E-06	9,24E-06
$\text{AlF}_{3(g)}$	0,00E+00	8,94E-06	8,94E-06
$\text{Al}_2\text{F}_6(g)$	0,00E+00	3,42E-10	3,42E-10
$\text{LiAlF}_4(g)$	0,00E+00	1,19E-04	1,19E-04

Fonte: Autoria própria.

5.3 Microestrutura do revestimento

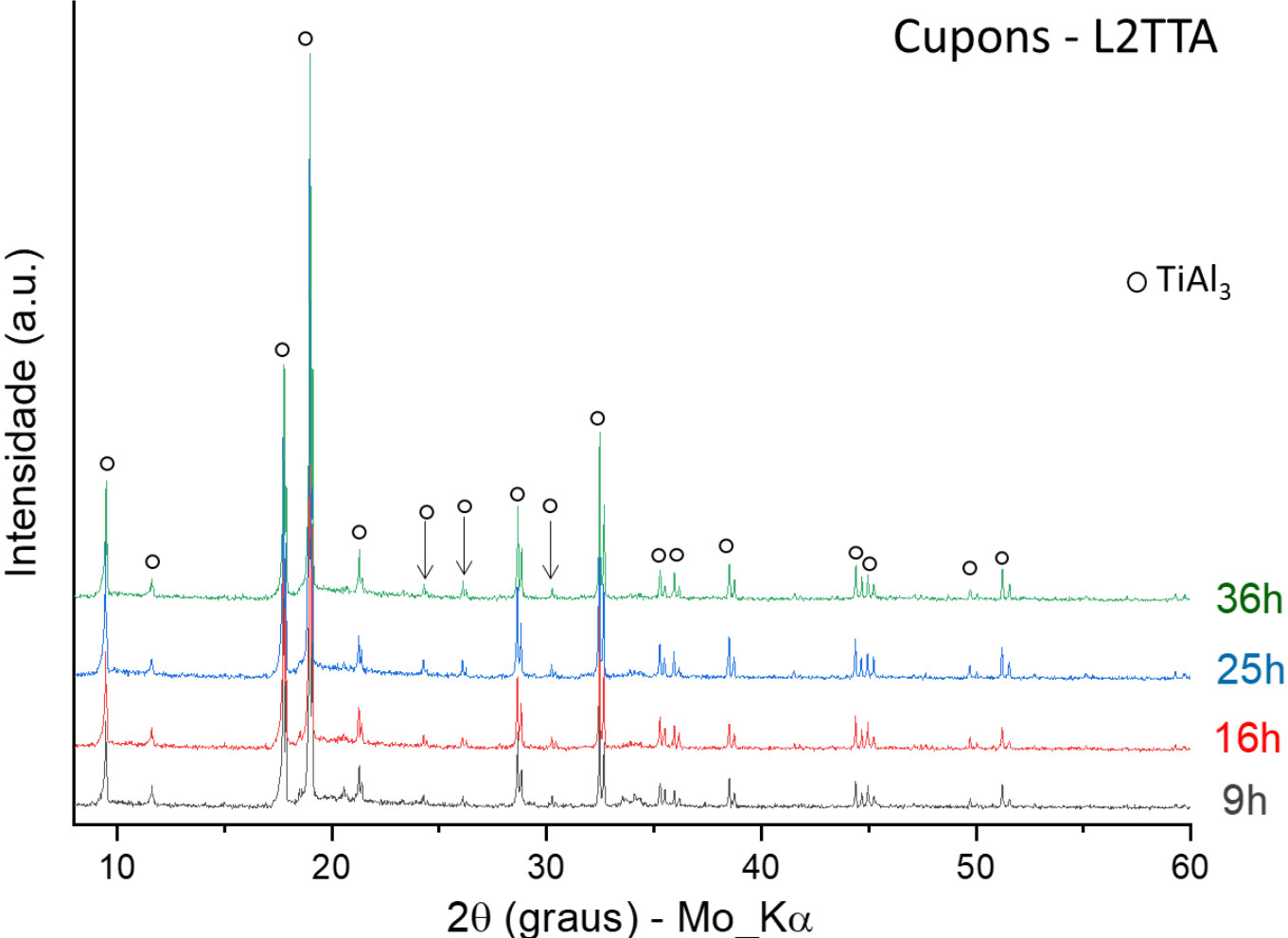
5.3.1 Microestrutura dos revestimentos via Aluminização

Foram realizados testes de codeposições com ligas doadoras à base de Al-Hf e Al-Y₂O₃, em um patamar de temperatura de 1000 °C e com tempos de tratamento de 9, 16, 25 e 36 horas. Utilizou-se a alumina como carga inerte e sais de cloreto de bário dihidratado como haleto ativador. Os revestimentos foram analisados envolvendo as técnicas de DRX, MEV e EDS.

- *Codeposição com Al-13Hf - Cupons L2TTA*

Os cupons foram caracterizados em forma de *bulk* e os seus difratogramas são mostrados na Figura 33. Foi possível identificar a presença de uma fase rica em alumínio para os 4 tempos de revestimento, fase TiAl₃, de grupo espacial: I4/mmm; estrutura cristalina tetragonal. Essa fase está de acordo com o observado no diagrama de fases do sistema TiAl (Fig. 17) e geralmente são relatadas em processos de revestimento via aluminização.

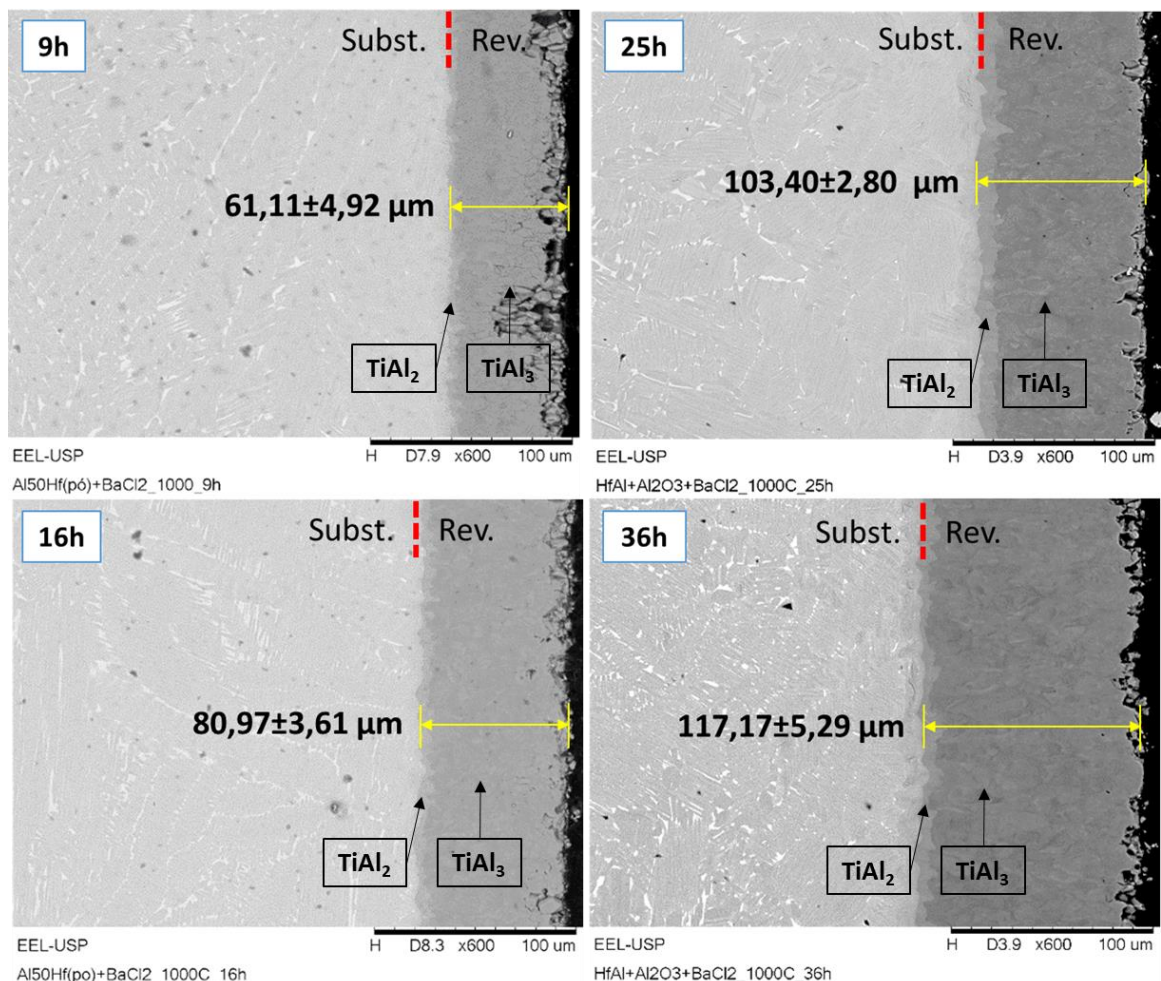
Figura 33 - Difratomogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTA em diferentes tempos, à 1000 °C, via HAPC para codeposição de Al-13Hf (%at.)



Fonte: Autoria própria.

A Figura 34, mostra as micrografias da seção transversal dos cupons L2TTA9, L2TTA16, L2TTA25 e L2TTA36. Todas as 4 micrografias se encontram com ampliações de 600x. Nota-se que os revestimentos formados possuem uma tonalidade de cinza escuro (TiAl_3) e uma região de interdifusão cinza (TiAl_2) entre o revestimento/substrato. A fase TiAl_2 provavelmente não foi detectada no DRX devido a incidência dos raios X não alcançarem as camadas internas do revestimento. De acordo com as micrografias, são observados revestimentos densos, aderentes, uniformes ao longo da superfície dos substratos e suas espessuras são crescentes conforme se teve o aumento do tempo de revestimento, iniciando-se com uma espessura média de $61,11 \mu\text{m}$ para revestimentos com duração de 9 horas e indo até espessuras médias de $117,17 \mu\text{m}$ para o tempo de 36 horas.

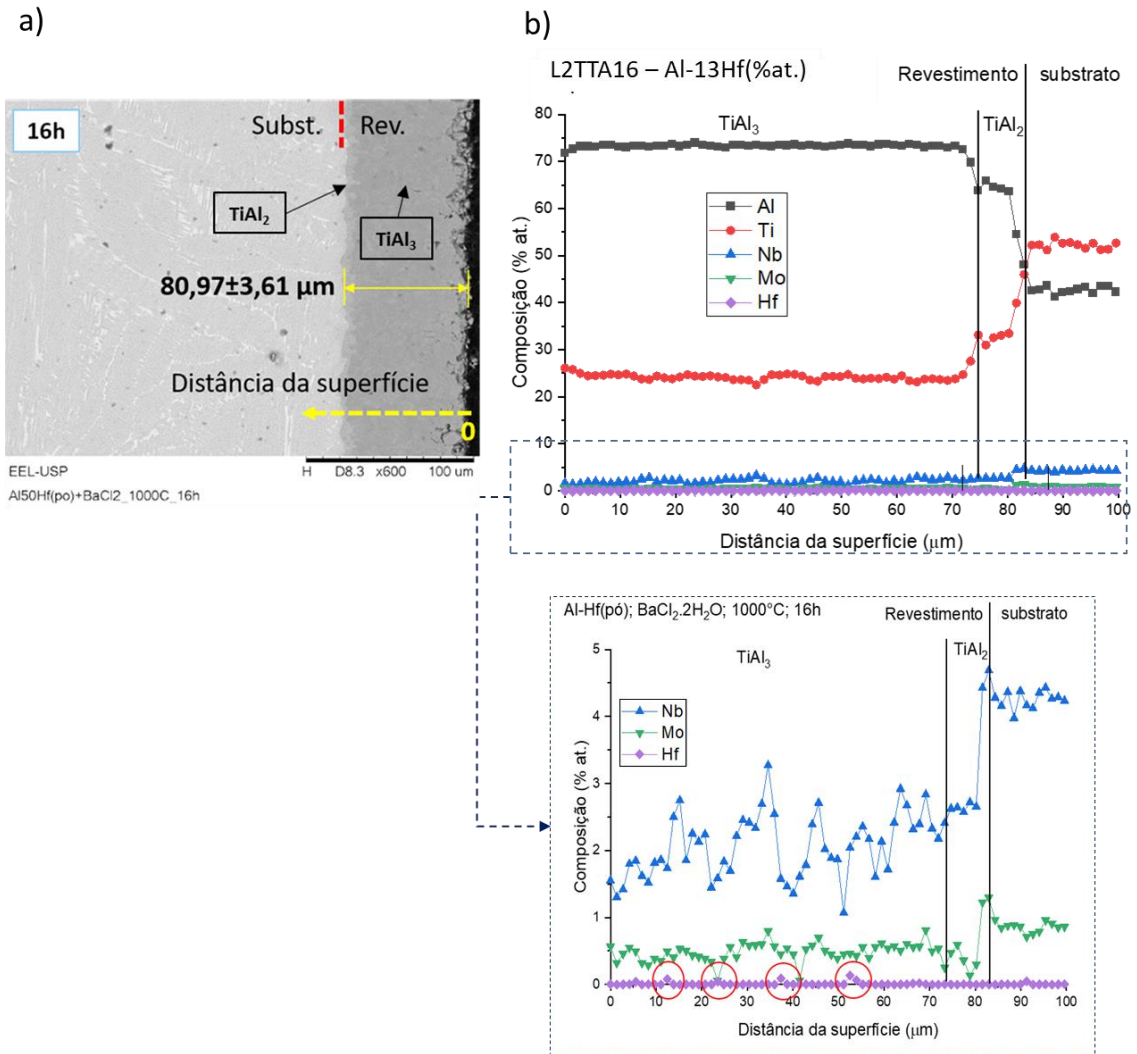
Figura 34 – Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTA9, L2TTA16, L2TTA25 e L2TTA36



Fonte: Autoria própria.

A Figura 35 mostra um gráfico com o perfil composicional do revestimento da amostra L2TTA16, sendo os dados obtidos a partir da microanálise de EDS. A análise foi realizada medindo as concentrações químicas ponto a ponto, partindo-se em linha reta da distância “zero” da superfície em sentido ao substrato. Em aproximadamente 70 μm de distância da superfície do revestimento, há um patamar de redução do percentual atômico do alumínio para aproximadamente 65 %at., indicando a formação de uma segunda fase também rica em alumínio (TiAl_2) conforme já observado no diagrama de fases Ti-Al (Fig. 17). Esse mesmo perfil de composição do revestimento foi observado para os outros 3 cupons (L2TTA9, L2TTA25 e L2TTA36), tratando-se então, de um revestimento de duas camadas compostos das fases TiAl_3 e TiAl_2 . O háfnio foi observado em baixíssimas concentrações no revestimento conforme pode ser visualizado na ampliação da seção inferior do gráfico de perfil composicional (Fig. 35b), e isso, pode estar associado à inibição da codeposição do háfnio pela atividade química do alumínio próxima a 1 no processo, uma vez que a mistura para a formação dos elementos doadores partiu das duas substâncias puras. Concentrações de Nb e Mo proveniente do substrato também são observados nas camadas do revestimento.

Figura 35 – Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTA16 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 12 são mostradas todas as 19 medições da espessura dos revestimentos para as amostras L2TTA, nos 4 tempos de processo e as suas respectivas médias e desvio padrão.

Tabela 12 - Medidas das espessuras dos revestimentos nos cupons L2TTA9, L2TTA16, L2TTA25 e L2TTA36

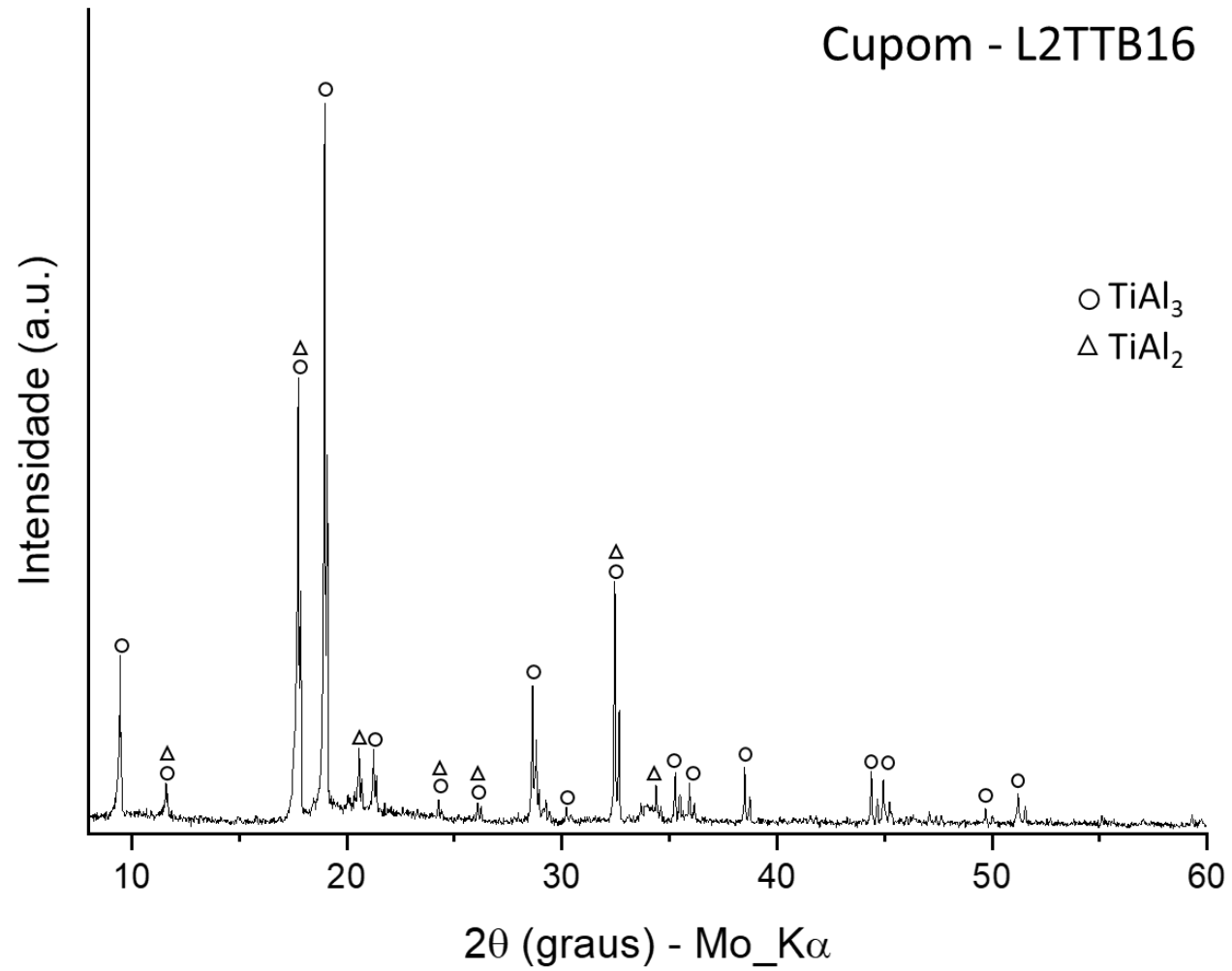
Revestimento	L2TTA9	L2TTA16	L2TTA25	L2TTA36
Medida	Espessura (μm)			
1	69,48	85,81	103,30	111,40
2	56,07	82,09	105,07	121,09
3	50,94	79,41	101,40	112,14
4	63,73	74,74	103,32	114,75
5	62,28	80,77	107,83	122,40
6	55,24	85,84	106,87	118,69
7	58,72	78,40	100,55	115,16
8	54,65	80,10	101,73	102,63
9	65,61	83,36	102,75	112,44
10	62,99	80,96	100,33	117,09
11	63,09	82,26	96,65	114,10
12	67,88	73,95	105,40	122,04
13	64,57	77,01	105,63	122,91
14	62,66	78,31	101,31	115,24
15	62,52	82,27	101,68	117,14
16	58,87	84,08	104,23	122,69
17	65,12	80,05	105,65	121,14
18	61,59	81,20	107,19	121,15
19	55,18	87,78	103,63	122,05
Média	61,11	80,97	103,40	117,17
Desvio Padrão	4,92	3,61	2,80	5,29

Fonte: Autora própria.

○ *Codeposição com Al-22Hf (%at.) – Cupons L2TTB*

A Figura 36 exibe o resultado da difração de raios X da amostra L2TTB16, cupom também na forma de *bulk* para que pudesse caracterizar as fases presentes no revestimento submetido ao processo de aluminização via HAPC. Foi possível a indexação das fases TiAl_3 e TiAl_2 no revestimento formado. Essa última fase, detectável devido a espessura menor do revestimento, o que fez com que os raios X alcançasse as camadas mais internas do revestimento. Mesmo com a preparação e composição atômica diferente dos elementos doadores Al e Hf que compuseram o cimento, nota-se, que em ambos os processos foram constatados um revestimento composto por duas fases ricas em alumínio.

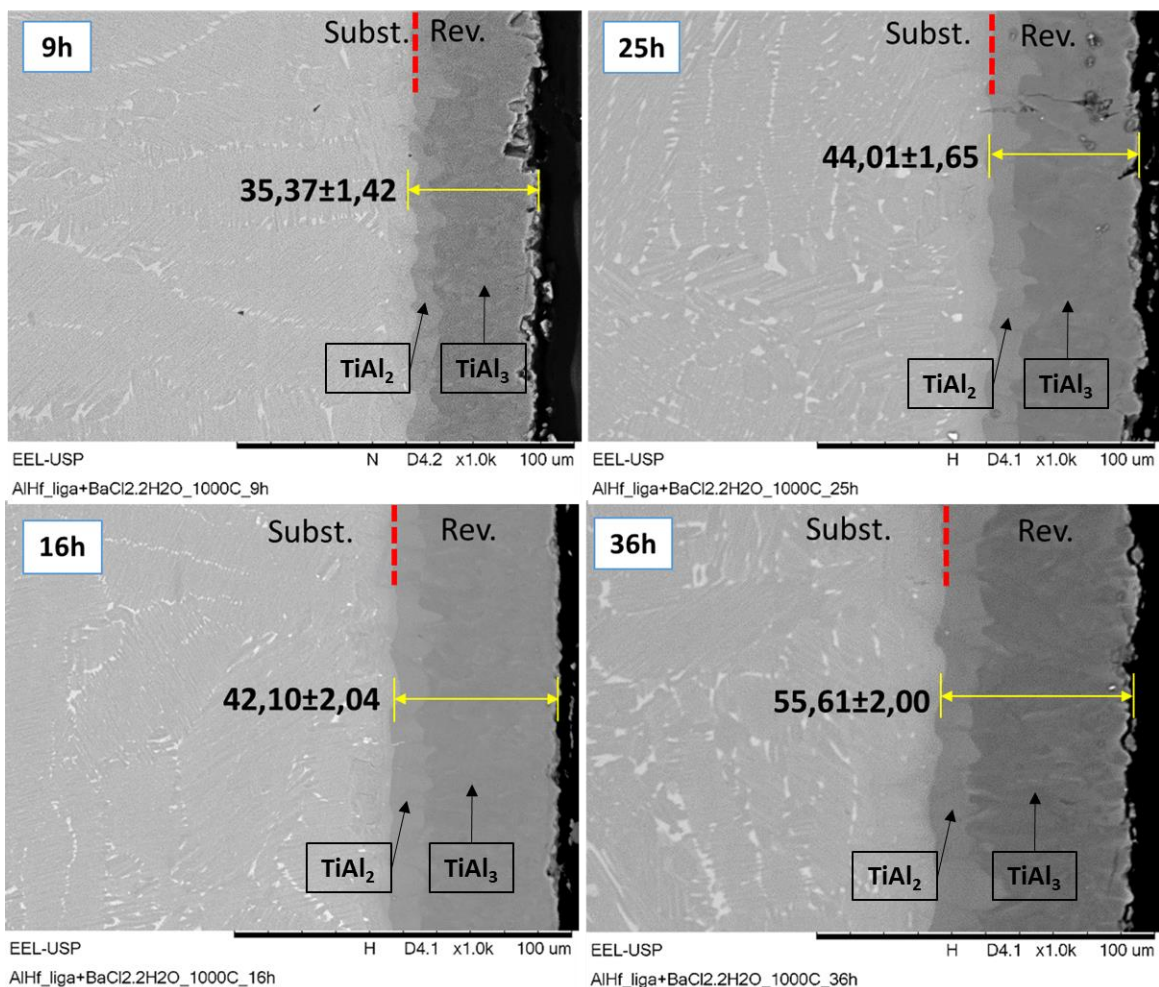
Figura 36 - Difratoograma do cupom revestido a uma temperatura de 1000 °C por 16h via HAPC para codeposição de Al-21,9Hf (%at.)



Fonte: Autoria própria.

A Figura 37, mostra micrografias das amostras L2TTB, sendo imagens das seções transversais dos cupons revestidos sob os tempos de 9,16, 25 e 36 horas. Todas as micrografias se apresentam com a mesma ampliação de 1,0k para facilitar o comparativo de aumento das espessuras conforme foi aumentando o tempo de revestimento. Assim como as micrografias dos cupons L2TTA, todas as micrografias da Figura 37 também demonstraram um revestimento de contraste cinza escuro (camada externa) e cinza claro (camada interna). Esses contrastes químicos nas camadas dos revestimentos corroboram com o resultado de DRX (Fig. 36), onde foram indexadas as fases cristalográficas $TiAl_3$ e $TiAl_2$. Todas as micrografias das amostras L2TTB possuem um revestimento homogêneo, uniforme, sem porosidade e sem rachaduras que alcancem o substrato, enquadrando-os como revestimentos de bons aspectos metalúrgicos. A média de espessuras dos revestimentos foram da mínima de 35,37 a máxima de 55,61 μm , para 9 e 36 horas de processo, respectivamente.

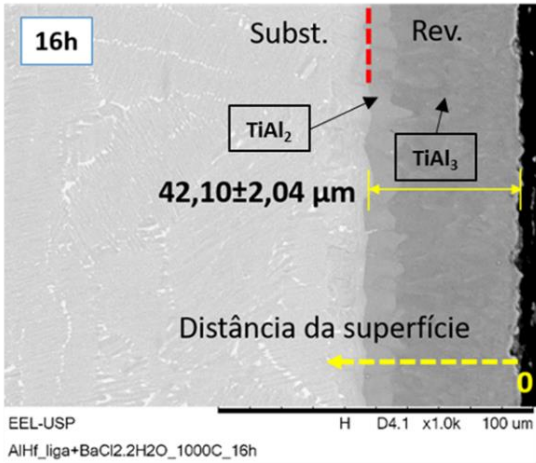
Figura 37 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTB9, L2TTB16, L2TTB25 e L2TTB36



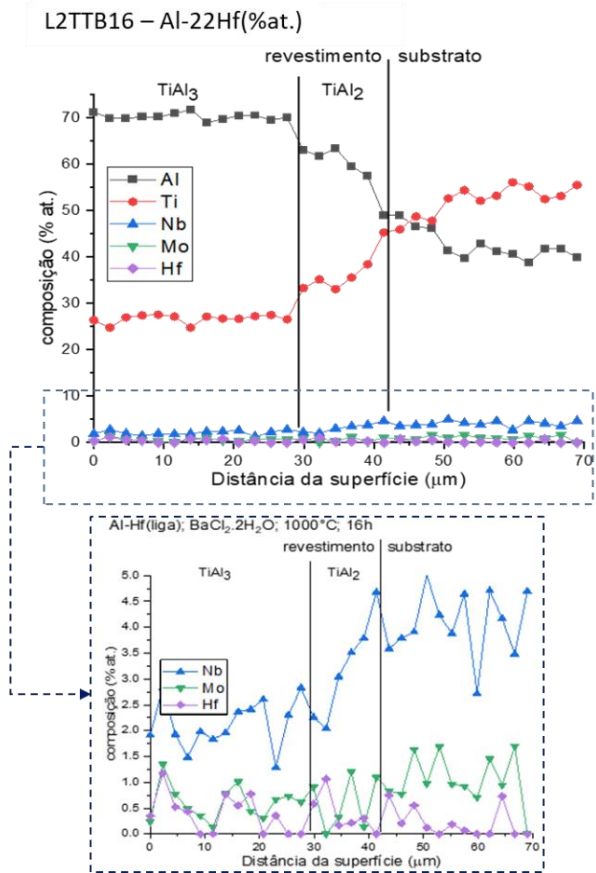
A Figura 38 apresenta o perfil da composição química do revestimento L2TTB16 via técnica de MEV/EDS. Percebe-se que existem dois patamares de concentrações atômicas de fases ricas em alumínio ($TiAl_3$ e $TiAl_2$), o que complementa os resultados das técnicas de DRX (Fig. 36) e MEV (Fig. 37) para a comprovação de que se trata de um revestimento multicamadas. Ampliando-se a parte inferior do perfil composicional do revestimento da amostra L2TTB16 é possível observar picos de composição de háfnio de pelo menos 1 %at., indicando que em comparação com os resultados obtidos das amostras L2TTA (Fig. 35), possivelmente, formaram-se maiores quantidades de vetores transportadores de háfnio no processo de codeposição na superfície do substrato. A resposta para o pequeno aumento na quantidade de háfnio depositado pode estar na preparação dos elementos doadores que, para esse caso, o cimento foi misturado a um “pó” que partiu da liga binária fundida do Al-Hf. Segundo Grütters *et al.* (2015) o processos de aluminização com pó de ligas binárias como fonte doadora correspondem a um processo de baixa atividade, pois, torna baixa a atividade química dos elementos como o alumínio, portanto, permite assim a geração de pressões parciais mais elevadas dos haletos de háfnio gasosos para a sua deposição. No gráfico do perfil composicional da amostra L2TTB16, uma certa quantidade de elementos do substrato se difundiu para o revestimento, principalmente o nióbio. Em contrapartida, sinais do háfnio também podem ser vistos no substrato a uma profundidade aproximada de 65 μm de distância da superfície, sendo provavelmente uma região de interdifusão substrato/revestimento. Esse perfil de composição do revestimento foi muito semelhante para todas as demais amostras, sendo: L2TTB9, L2TTB25 e L2TTB36.

Figura 38 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTB16 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)

a)



b)



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 lista todas as medições das espessuras dos revestimentos das amostras L2TTB9, L2TTB16, L2TTB25 e L2TTB36, com as suas respectivas médias e desvio padrão.

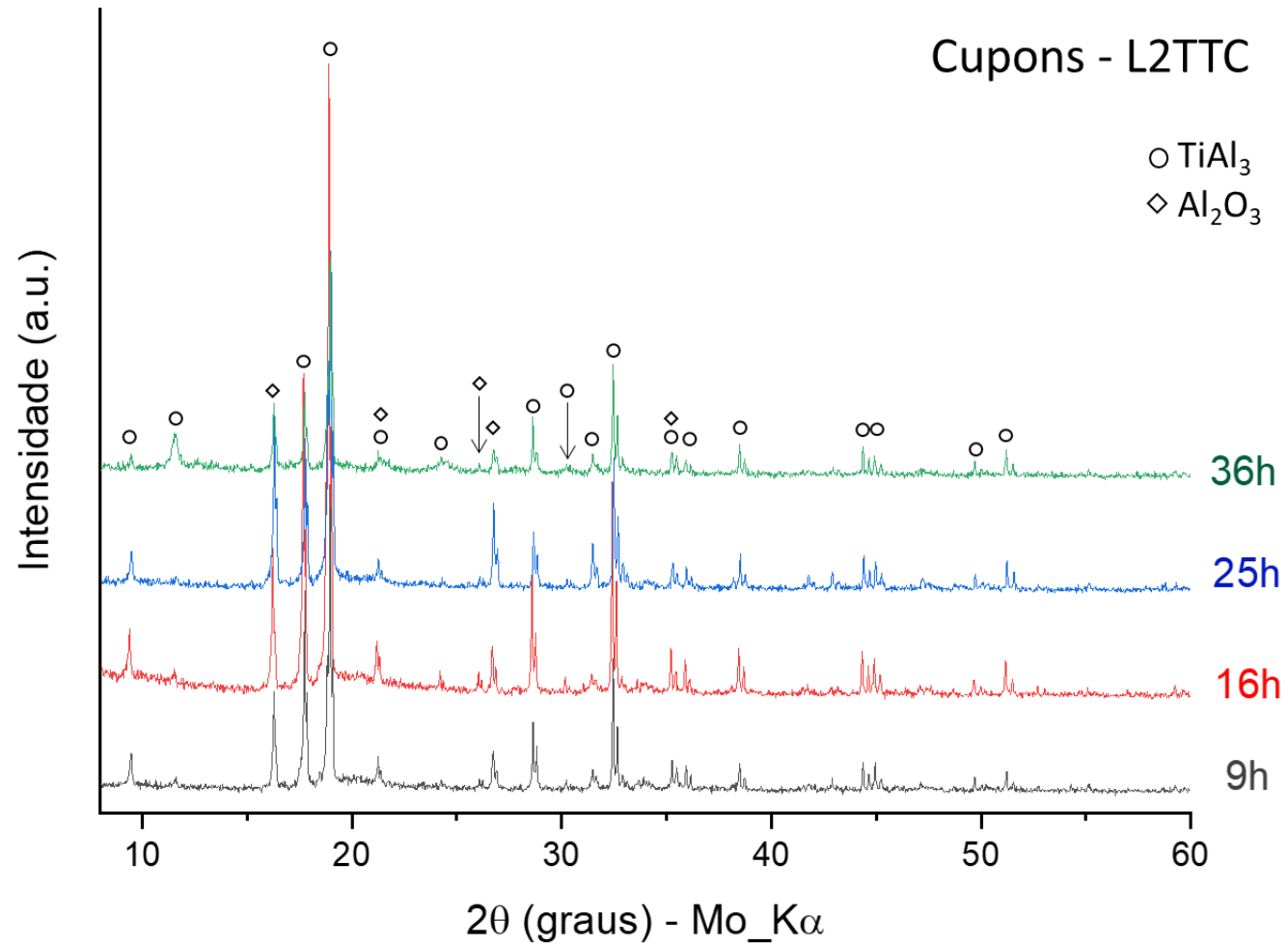
Tabela 13 - Medidas das espessuras dos revestimentos nos cupons L2TTB9, L2TTB16, L2TTB25 e L2TTB36

Revestimento	L2TTB9	L2TTB16	L2TTB25	L2TTB36
Medida	Espessuras (μm)			
1	33,55	39,67	46,50	50,00
2	37,06	38,99	44,70	56,00
3	35,09	41,26	44,00	54,50
4	33,77	43,30	41,43	54,50
5	33,99	43,53	45,20	56,30
6	37,06	43,98	42,20	54,50
7	37,28	42,85	43,80	57,40
8	36,84	43,53	46,50	55,40
9	34,21	45,34	44,30	54,70
10	35,97	45,34	43,80	54,20
11	32,90	43,53	42,53	56,50
12	35,97	40,58	45,50	58,20
13	35,31	40,13	44,90	55,50
14	33,99	41,03	42,80	55,00
15	35,75	39,45	43,30	57,30
16	37,06	42,85	45,70	58,90
17	35,53	40,35	41,00	56,50
Média	35,37	42,10	44,01	55,61
Desvio padrão	1,42	2,04	1,65	2,00

Fonte: Autoria própria.

○ *Codeposição com Al-10Y₂O₃ (%mol) – Cupons L2TTC*

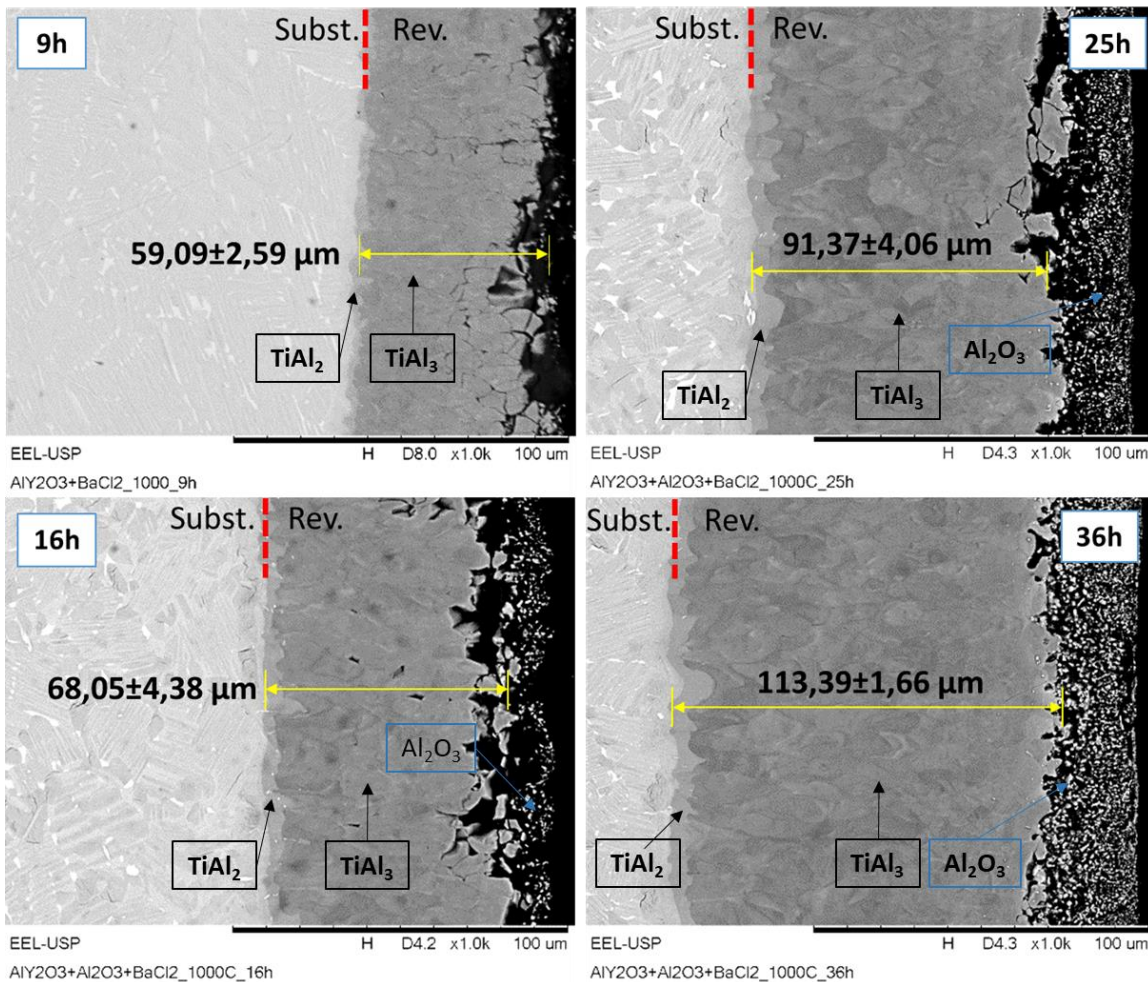
A Figura 39 mostra o difratograma da superfície dos cupons revestidos L2TTC9, L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36, onde se utilizou para a codeposição a mistura em pó dos elementos puros Al e Y₂O₃. Em todos os 4 difratogramas, foram identificados picos característicos da fase cristalográfica TiAl₃. Essa fase frágil rica em alumínio indica que houve a deposição do alumínio sobre a superfície do substrato. A fase alumina (Al₂O₃) pode estar associada a reações envolvendo o alumínio presente no cimento como elemento doador e os íons de oxigênio disponíveis em maior quantidade devido a sua dissociação do ítrio. Outra hipótese seria a de que a alumina pode ter sido proveniente de uma contaminação das superfícies revestidas pela sinterização da carga inerte do cimento.

Figura 39 - Difratomogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTC em diferentes tempos, à 1000 °C, via HAPC para codeposição de Al-10Y₂O₃ (%mol)

Fonte: Autoria própria.

A Figura 40 mostra as micrografias das seções transversais dos substratos revestidos com elementos doadores preparados a partir da mistura de pós entre alumínio puro e óxido de ítrio. A temperatura de revestimento também foi de 1000 °C e o processo de revestimento aconteceu nos tempos de 9, 16, 25 e 36 horas. Todas as micrografias estão com a mesma ampliação de 1,0k para facilitar a visualização do crescimento da espessura do revestimento, conforme se tem tempos maiores de codeposição. Para o tempo de 9 horas se observa uma espessura média de 59,09 μm , enquanto que ao tempo de revestimento de 36 horas a espessura média corresponde a 113,39 μm . Observa-se também que o revestimento possui 2 contrastes químicos: cinza (camada externa) e cinza claro (camada interna), e isso se repete nos 4 tempos dos revestimentos. Infere-se que a camada externa corresponda a fase cristalográfica TiAl_3 . Para a camada interna é possível que seja a fase TiAl_2 , que assim como nas amostras do grupo L2TTA não conseguiram ser detectada pela técnica de DRX devido a limitação da penetração dos raios X. Em relação aos aspectos metalúrgicos, todos os revestimentos que representam as amostras LTTC acompanharam as boas qualidade dos outros grupos que também foram submetidos a aluminização via HAPC. A alumina aparece aderida à superfície da camada externa do revestimento e se destaca como uma região de grande porosidade, sendo mais espessas nos tempos de processamento a partir de 16 horas.

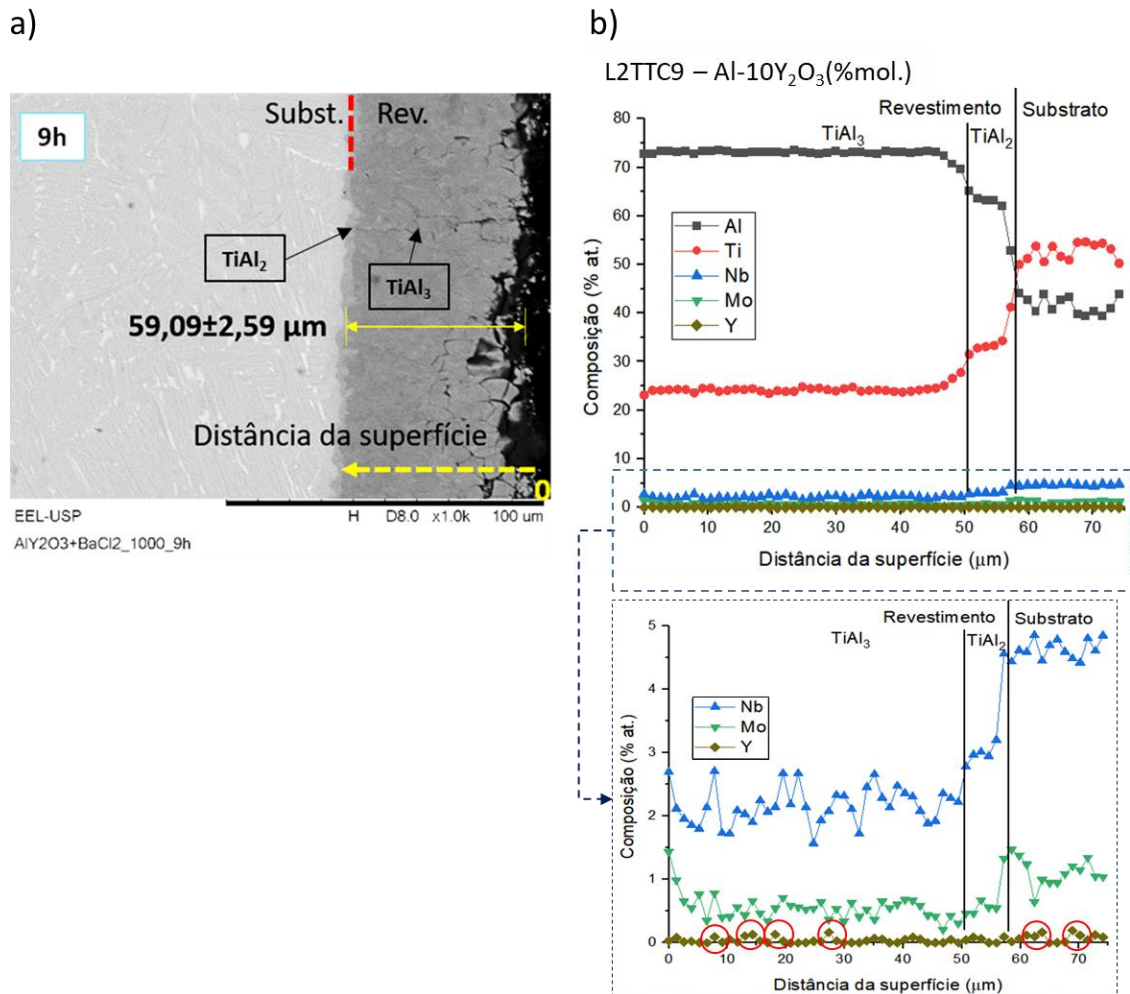
Figura 40 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTC9, L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36



Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 faz parte da microanálise de MEV/EDS e mostra, portanto, a micrografia e o perfil da composição do revestimento da amostra L2TTC9, onde se utilizou para o processo de codeposição os elementos doadores Al-Y₂O₃ em condições de processo de revestimento já citados. Este perfil segue semelhante aos resultados para os conjuntos de amostras dentro do próprio grupo (L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36) como os resultados das amostras pertencentes aos grupos L2TTA (Fig. 35) e L2TTB (Fig. 38), pois também apresenta uma deposição do revestimento multicamadas, sendo as fases frágeis identificadas como TiAl₃ e TiAl₂. Na ampliação da parte inferior do gráfico do perfil composicional (Fig. 41b) é possível visualizar pequenas quantidades de ítrio no revestimento e na região de interdifusão entre substrato/revestimento, apontando que provavelmente o elemento se encontra dissolvido no revestimento.

Figura 41 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTC9 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)



Na Tabela 14, encontram-se listado as medidas e as médias da espessura dos revestimentos dos cupons L2TTC9, L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36 que passaram por processo de revestimento utilizando no cimento os elementos doadores Al-Y₂O₃. Os resultados de aluminização envolvendo os 3 tipos de ligas doadoras mostraram que a deposição de Al com as codeposições de elementos Hf e Y foram realizadas, apresentando revestimentos com aspectos metalúrgicos semelhantes entre si. Testes de oxidação são necessários para que se possa verificar se houve ou não um aumento na resistência à oxidação desses substratos revestidos.

Tabela 14 - Medidas das espessuras dos revestimentos dos cupons L2TTC9, L2TTC16, L2TTC25 e L2TTC36

Tempo de revestimento	L2TTC9	L2TTC16	L2TTC25	L2TTC36
Medida				
1	58,43	66,13	88,77	111,47
2	60,83	67,47	87,17	112,80
3	57,11	67,47	92,51	113,60
4	57,33	62,67	97,06	114,13
5	55,36	64,27	97,86	113,87
6	57,77	66,40	87,70	116,27
7	58,86	71,20	83,69	116,27
8	55,80	72,53	90,37	111,47
9	57,33	68,80	88,77	115,47
10	57,77	59,20	93,32	112,80
11	59,74	73,87	93,58	113,87
12	61,49	71,47	95,19	113,33
13	63,68	74,67	95,72	112,53
14	63,46	70,40	90,11	110,93
15	61,43	64,27	88,77	112,00
Média	59,09	68,05	91,37	113,39
Desvio padrão	2,59	4,38	4,06	1,66

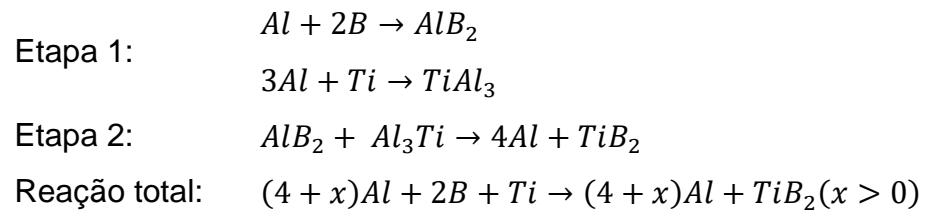
Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Microestrutura dos revestimentos via Siliconização

A codeposição foi realizada utilizando dois tipos de “pós” de ligas binária fundida como elementos doadores, sendo: Si-10B (%at.) e Si-10Ge (%at.). Assim como na aluminização, o cimento foi preparado com a utilização de Al_2O_3 como carga inerte, para evitar principalmente a sinterização dos elementos doadores na superfície dos substratos. Foi utilizado LiF como haleto ativador e os tempos de duração do processo de revestimento foram de: 9, 16, 25 e 36 horas. A siliconização foi realizada a um patamar de temperatura de 1000 °C.

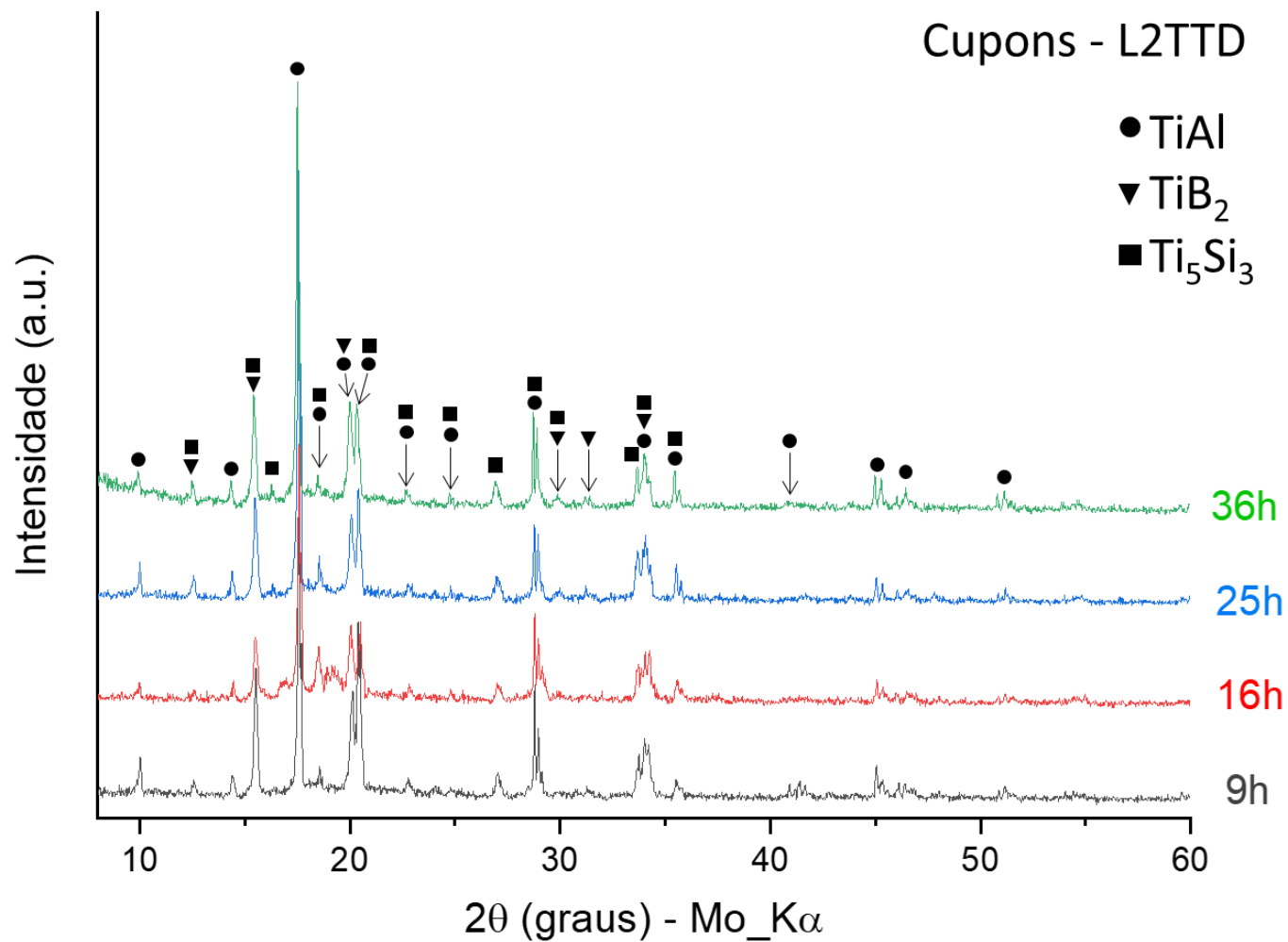
○ *Codeposição com Si-10B (%at.) – Cupons L2TTD*

A Figura 42 mostra os difratogramas das microestruturas da superfície dos cupons revestidos do grupo L2TTD, as amostras analisadas estavam na forma de *bulk*. Puderam ser identificadas três fases, sendo: TiAl (grupo espacial: P4/mmm; estrutura cristalina tetragonal), TiB₂ (grupo espacial: P6/mmm; estrutura cristalina tetragonal) e TiSi₂ (grupo espacial: Fmmm; estrutura cristalina ortorrômbica). A fase TiAl detectada na difração de raios X dos cupons L2TTD9, L2TTD16, L2TTD25 e L2TTD36 está possivelmente relacionada a penetração dos raios X no substrato γ -TiAl. A formação de TiB₂ são previstos em processos como o de siliconização que utilizam ligas binárias modificadas com boro para revestir substratos à base de alumineto de titânio gama (COCKERAM, 1995). O boro possui maior afinidade com o titânio da liga para formação de boretos e, a sua difusão na liga γ -TiAl possivelmente acontece em duas etapas, seguindo o caminho da difusão mostrado no diagrama ternário do sistema Ti-Al-B (Fig. 43a) (HOSODA *et al.*, 2010):



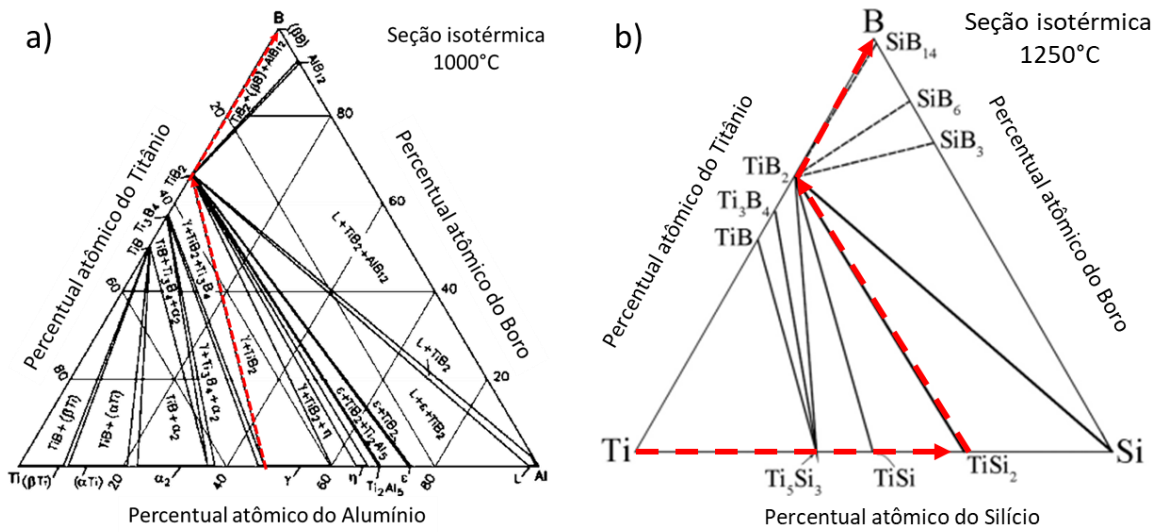
Em relação a fase TiSi₂, as reações de interdifusão podem estar acontecendo conforme observado no sistema ternário Ti-Si-B (Fig. 43b), levando também para a formação final de TiB₂ que, segundo Cockeram (1995) e outros autores, essa última fase, forma uma barreira de impedimento ao crescimento do revestimento para dentro do substrato (HOSODA *et al.*, 2010; RAMOS, 2001).

Figura 42 - Difratomogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTD em diferentes tempos à 1000 °C, via HAPC, para codeposição de Si-10B (%at.)



Fonte: Autoria própria.

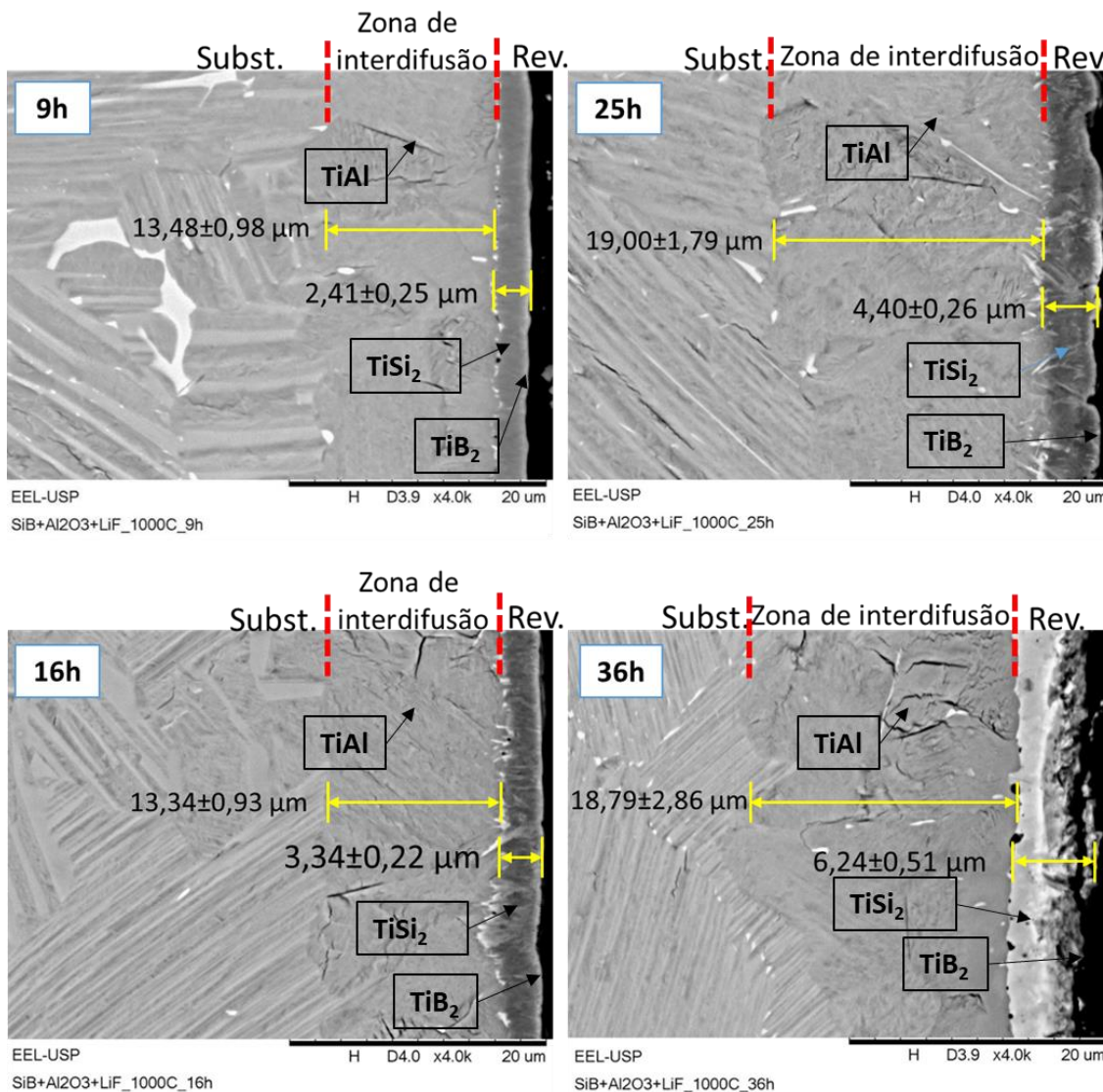
Figura 43 – Seção isotérmica dos sistemas ternários (a) Ti-Al-B à 1000 °C, calculado e (b) Ti-Si-B à 1250°C, determinada experimentalmente



Fonte: Adaptado de (a) Hosoda *et al.* (2010) e (b) Ramos (2001).

A Figura 44 mostra as micrografias de MEV, com ampliações de 4,0k, para todos os cupons do grupo L2TTD com suas espessuras médias de revestimento crescente, para tempos de processo HAPC progressivos, indo de uma espessura média de revestimento de 2,41 μm no tempo de 9 horas a até 6,24 μm de espessura média de revestimento no tempo de 36 horas. Na zona de interdifusão localizada na região entre o substrato/revestimento, os tempos de 9 e 16 horas apresentaram espessuras médias de 13,48 e 13,34 μm , respectivamente. Para os tempos de 25 e 36 horas, suas espessuras médias foram de 19,00 e 18,79 μm , respectivamente. Nessas zonas de interdifusão, observa-se uma depleção do Ti do substrato γ -TiAl, pois, a difusão do Ti ocorre sentido a formação do TiB₂ e Ti_xSi_y. Em todas as 4 micrografias do revestimento foram observados revestimentos sem porosidade, mas, com problemas do tipo lascamento ou trincas, que afetam a qualidade do revestimento no momento da proteção do substrato contra a oxidação.

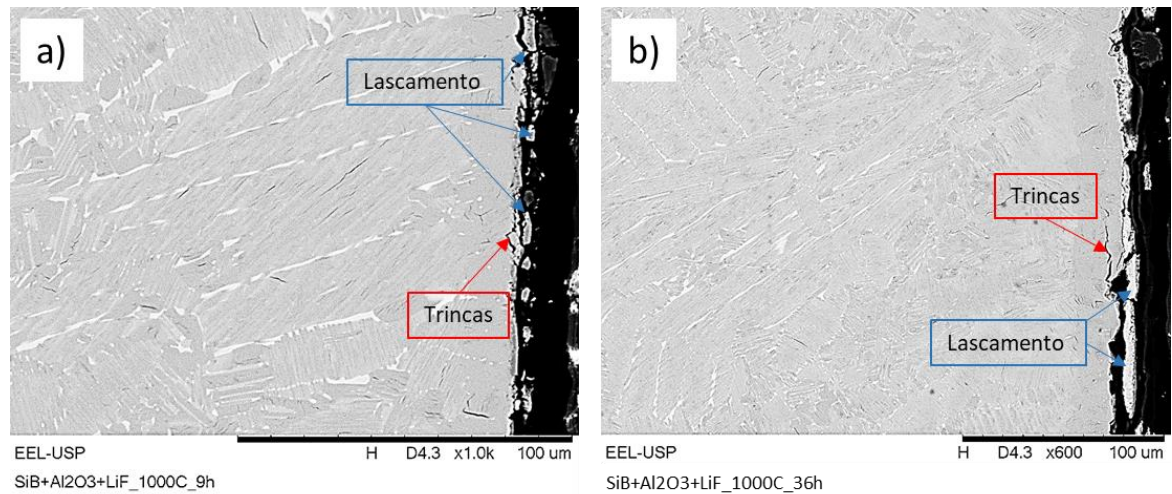
Figura 44 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTD9, L2TTD16, L2TTD25 e L2TTD36



Fonte: Autoria própria.

Falhas do tipo trincas e lascamento são muito prejudiciais quando deixam exposta a superfície do substrato, isso porque permitem a chegada do oxigênio e outros gases/flúidos, combinados a altas temperaturas, promovem a oxidação/corrosão das ligas (GALETZ, 2015; MUNRO; GLEESON, 1996). Esses dois tipos de falhas foram observados em algumas regiões dos cupons L2TTD, como pode ser visto, como exemplo, na micrografia dos cupons L2TTD9 e L2TTD36 da Figura 45. Isso pode ter sido favorecido pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre o revestimento cerâmico e o substrato e, a perda do Ti na zona de interdifusão para formação de boretos e silicetos, gerando microvazios que favorecem a propagação de trincas até o desprendimento do revestimento.

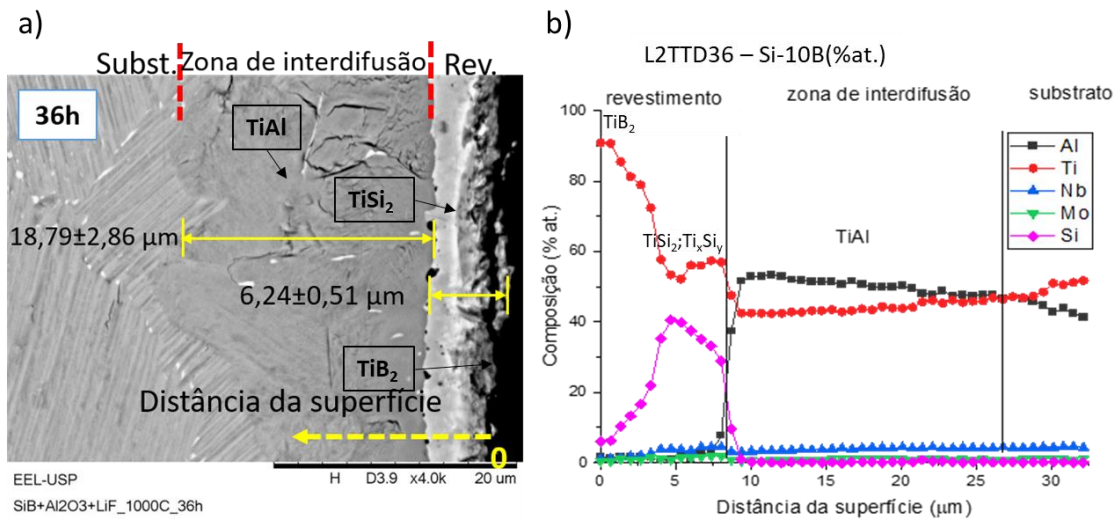
Figura 45 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTD9 (a) e L2TTD36 (b), indicando as falhas no revestimento



Fonte: Autoria própria

A Figura 46 mostra a microanálise via MEV/EDS da micrografia da seção transversal do cupom L2TTD36 e do seu perfil composicional. No perfil composicional atômico do revestimento, os resultados foram normalizados sem o boro devido a limitação desta técnica para a determinação dos teores do mesmo. O revestimento formado apresentou um acentuado teor de titânio na camada mais externa, um indicativo de que seja a fase TiB_2 encontrada nos resultados de difração de raios X. Também estão presentes os silicetos de titânio na faixa entre 18-40 %at.Si, se tratando da fase $TiSi_2$ observada anteriormente. Baseado na interpretação do diagrama de fases ternário do sistema Ti-Si-B, essa faixa de composição atômica pode estar associada também a outras fases do tipo Ti_xSi_y que geralmente são relatadas por outros autores como nos trabalhos de revestimentos realizados por Cockeram (1995).

Figura 46 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTD36 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 15 mostra as 14 medições das espessuras dos revestimentos formados nos 4 cupons (L2TTD9, L2TTD16, L2TTD25 e L2TTD36), via codeposição de Si-B pelo método HAPC.

Tabela 15 - Medidas das espessuras dos revestimentos dos cupons L2TTD9, L2TTD16, L2TTD25 e L2TTD36

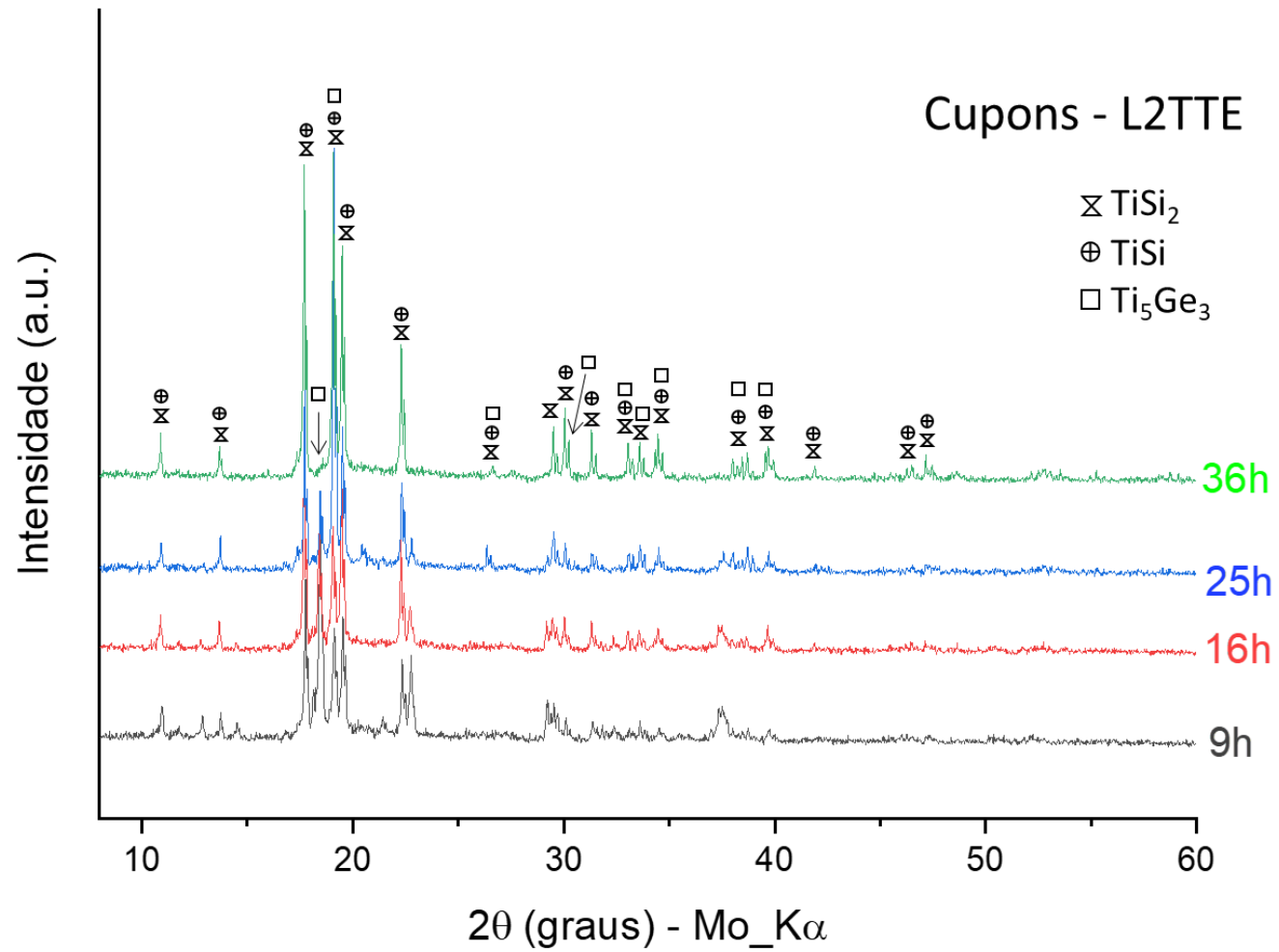
Revestimentos	L2TTD9	L2TTD16	L2TTD25	L2TTD36
Medida	Espessuras (μm)			
1	2,94	3,06	4,79	5,81
2	2,80	3,33	4,32	6,25
3	2,40	2,93	4,39	6,33
4	2,54	3,72	4,39	6,95
5	2,14	3,19	4,12	6,69
6	2,40	3,19	4,12	6,25
7	2,40	3,33	4,32	6,69
8	2,40	3,46	4,86	7,13
9	2,40	3,46	4,79	6,60
10	2,54	3,59	4,06	5,63
11	2,14	3,33	4,39	5,98
12	2,27	3,19	4,19	5,72
13	2,00	3,59	4,32	5,72
14	2,40	3,46	4,59	5,63
Média	2,41	3,34	4,40	6,24
Desvio padrão	0,25	0,22	0,26	0,51

Fonte: Autoria própria.

- *Codeposição com Si-10Ge (%at.) – Cupons L2TTE*

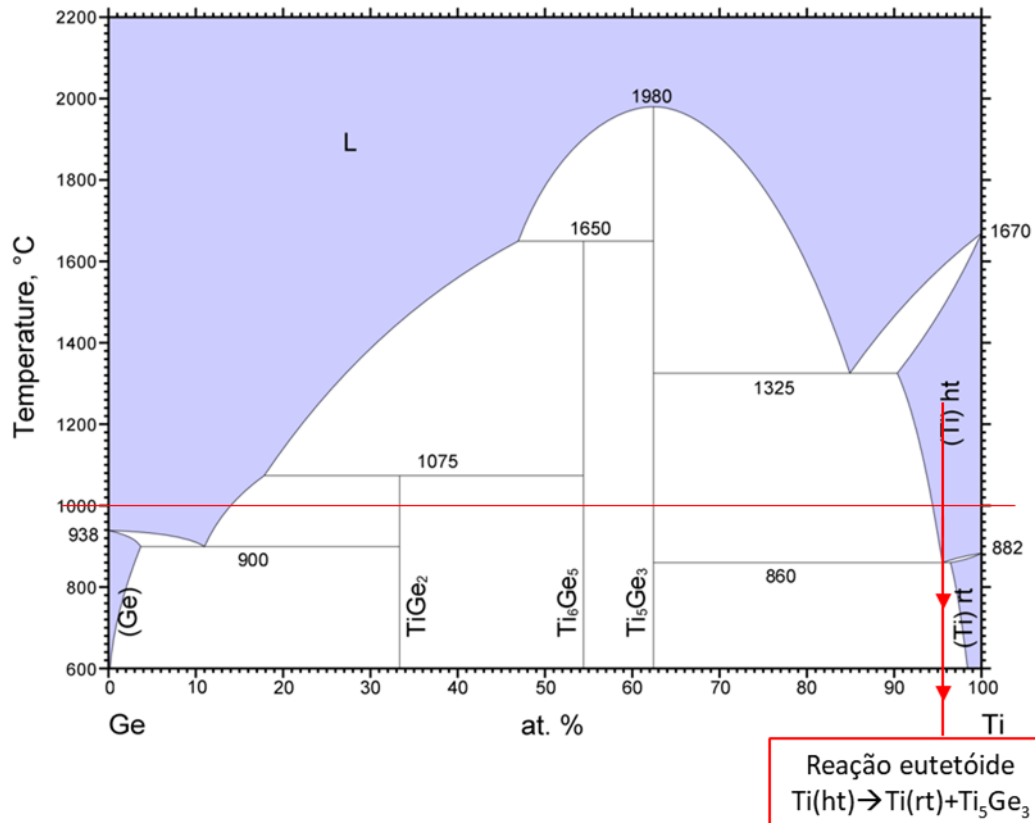
Na Figura 47 estão plotados os difratogramas de raios X da superfície dos cupons revestidos L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTE36, submetidos ao método HAPC para a codeposição a partir da liga de Si-Ge. Foram identificados picos relativamente intensos característicos de silicetos de titânio, sendo as fases indexadas $TiSi_2$ e $TiSi$. Como mencionado anteriormente nas discussões de resultados dos cupons pertencentes ao grupo L2TTD, esses tipos de fases são esperados quando se deseja formar filmes sobre substratos de titânio puro ou aluminetos de titânio via processo de siliconização. Picos da fase Ti_5Ge_3 foram observados para os cupons LTTE9, LTTE16 e LTEE25, essa fase pode ter se formado na difusão no estado sólido através da decomposição da fase beta titânio na reação eutetóide $Ti(\beta) \rightarrow Ti(\alpha) + Ti_5Ge_3$, conforme apreciado no diagrama de fases Ti-Ge da Figura 48. A ausência de picos da fase Ti_5Ge_3 para os cupons LTTDE36 pode estar relacionado com a fase se encontrar em regiões mais distante da superfície do revestimento, o que fez com que a radiação X não conseguisse alcançá-la. Outra possibilidade seria do germânio está dissolvido de forma dispersa no revestimento.

Figura 47 - Difratomogramas dos cupons revestidos do grupo L2TTE em diferentes tempos, à 1000 °C, via HAPC para codeposição de Si-10Ge (%at.)



Fonte: Autoria própria.

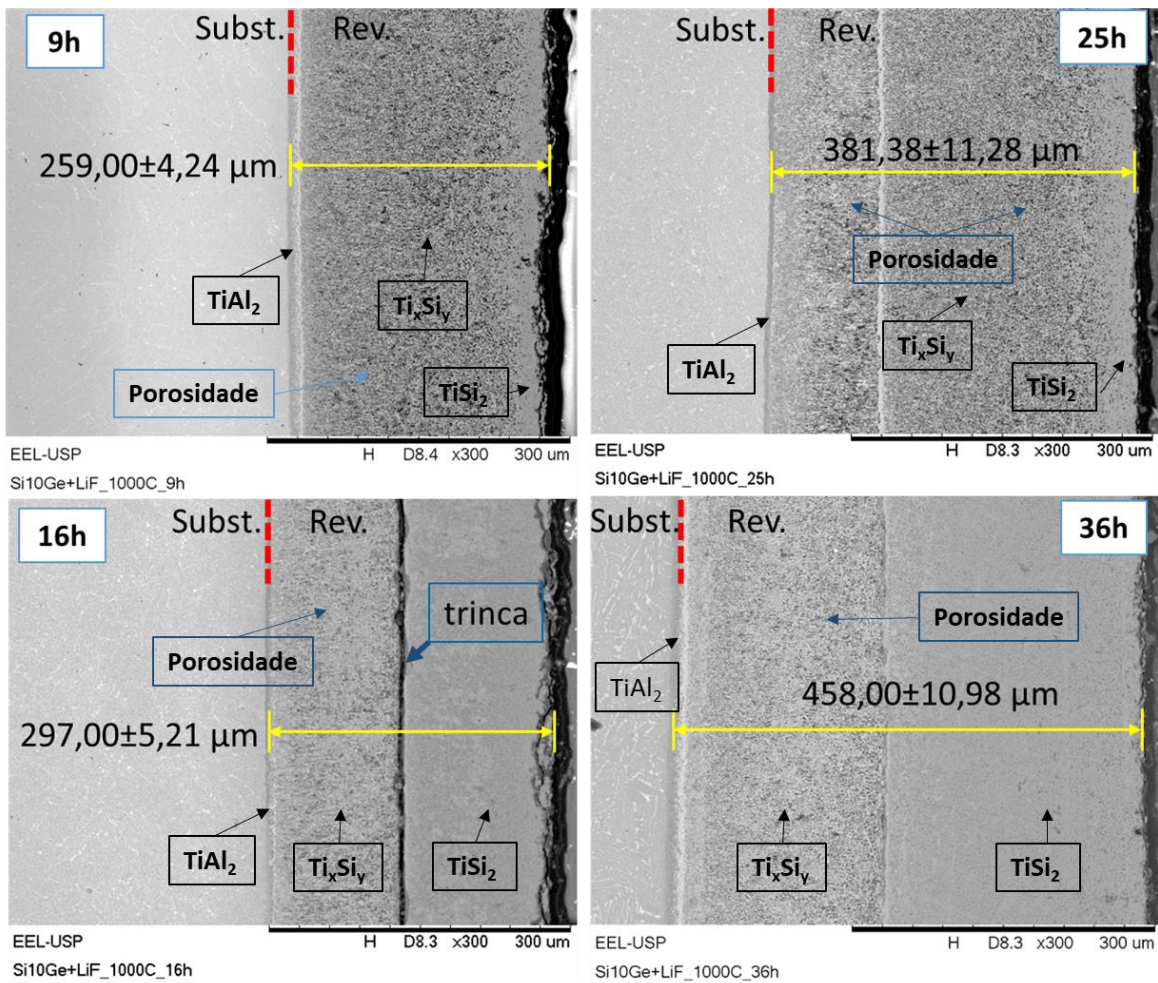
Figura 48 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Ge indicando a reação eutetóide



Fonte: *American Society for Metals Internacional* 2007 – nº 100181. Adaptado de Zarembo *et al.* (2000).

A Figura 49 mostra as micrografias obtidas pela técnica de MEV dos cupons L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTE36, com ampliações iguais de 300x para facilitar a visualização da mudança das espessuras do revestimento em função do tempo de processo. As micrografias dos cupons revelam que houve a deposição do(s) elemento(s) doador(es) na superfície dos cupons com formação de revestimentos de espessuras grosseiras. Foram observadas espessuras médias mínima de 259,00 μm para o tempo de 9 horas de processo de siliconização e as médias máxima de 458,00 μm no tempo de 36 horas. Todos os cupons do grupo L2TTE apresentaram alta porosidade. Embora nos cupons L2TTD9, L2TTD25 e L2TTD36 não tenham aparecido trincas, no cupom LTTD16 formou-se uma trinca aparentemente entre a interface das suas multicamadas, indicativo de que se formaram camadas com estruturas complexas e fora da idealidade quanto aos aspectos metalúrgicos.

Figura 49 - Micrografias da seção transversal dos cupons L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTD36



Fonte: Autoria própria.

A complexidade dos revestimentos de silicetos são investigadas na literatura por outros autores. Munro e Gleeson (1996) trabalharam com revestimentos de silicetos no substrato γ -TiAl (Ti50Al) via HAPC, onde, seus revestimentos apresentaram uma transição de, inicialmente densa, para quebradiços de forma aleatória, o que resultou em trincas entre as camadas. A camada externa composta pela fase $TiSi_2$ e camada subsuperficiais contínuas de $TiSi$ e Ti_5Si_4 . Todos os revestimentos com alta porosidade e a espessura máxima observada dos revestimentos foi de $180 \mu m$ ($1000 \text{ }^\circ C/12 \text{ h}$).

Os resultados experimentais de uma metodologia de siliconização via HAPC patenteada por Cockeram e Rapp (1995) difere dos observados o presente trabalho e no de Munro e Gleeson (1996), pois, os autores relatam a formação de revestimento uniforme, planar, com boa adesão entre substrato/revestimento e de

camadas densas e compactas de TiSi e TiSi_2 , para os 3 tipos de substratos: titânio comercial puro, Ti-20Al-22Nb e Ti-22Al-27Nb . Uma explicação para o crescimento dos revestimentos de silicetos nesse aspecto foi discutido por Munro e Gleeson (1996), onde os autores fundamentaram suas explicações na taxa de difusão do Si e Al, onde se tem $D_{\text{Si}} > D_{\text{Al}}$, e no efeito Kirkendall para formação de vazios. A Figura 50 mostra os modelos esquemáticos do processo de formação de revestimento de silicetos interfacial substrato/revestimento e o mecanismo da formação de microvazios. A primeira camada de revestimento na interface substrato/revestimento é formada pela fase Ti_5Si_3 e a rejeição do alumínio pelo silício faz com que ocorram as seguintes transformações de fases na superfície do substrato $\text{TiAl} \rightarrow \text{TiAl}_2 \rightarrow \text{TiAl}_3$. O contínuo enriquecimento de silício transforma o Ti_5Si_3 para Ti_5Si_4 . Quando o limite de solubilidade do Si é alcançado na fase TiAl_3 da interface $\text{Ti}_5\text{Si}_4/\text{TiAl}_3$, ocorre uma instabilidade interfacial que faz com que o avanço da difusão do Si, sendo $D_{\text{Si}} > D_{\text{Al}}$, prossiga para novos caminhos para dentro do substrato, gerando uma camada de interface não planar e bifásica de $\text{Ti}(\text{Al},\text{Si})_3$ e Ti_5Si_4 . Com isso, a formação da porosidade mostrada na Figura 50, explica-se que a formação de microvazios pode ocorrer pelo equilíbrio entre a velocidade dos fluxos difusionais do Si e Al que avançam no sentido do substrato e o contrafluxo externo das vacâncias. Para a sequência das subcamadas do revestimento, propõe-se o caminho de difusão indicado no diagrama ternário do sistema Ti-Si-Al da Figura 51.

Figura 50 - Modelo esquemático do fluxo de difusão na interface substrato/revestimento (a) e do efeito Kirkendall na formação de microvazios (b)

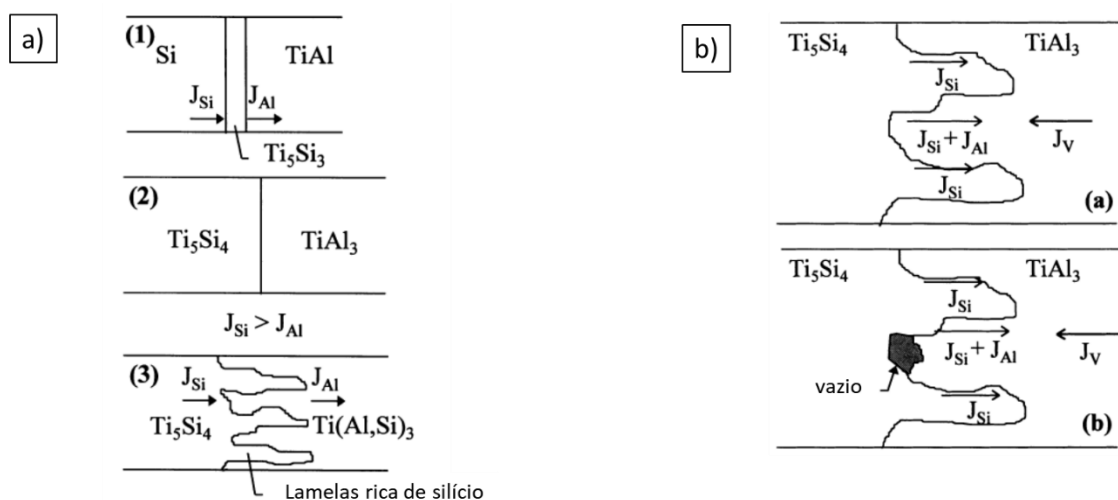
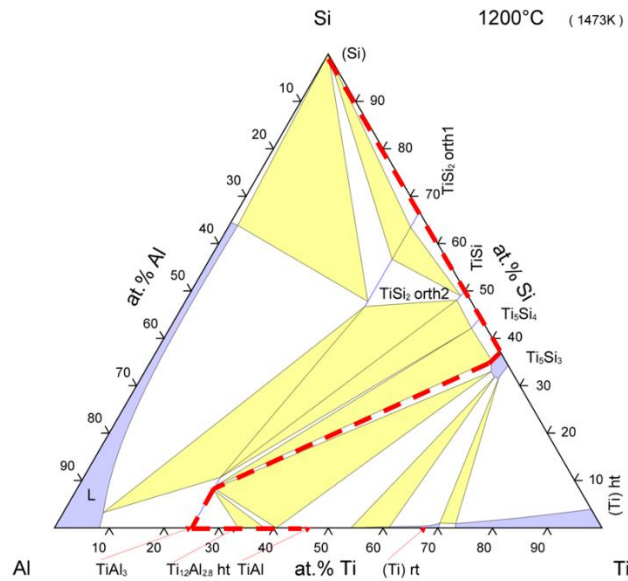


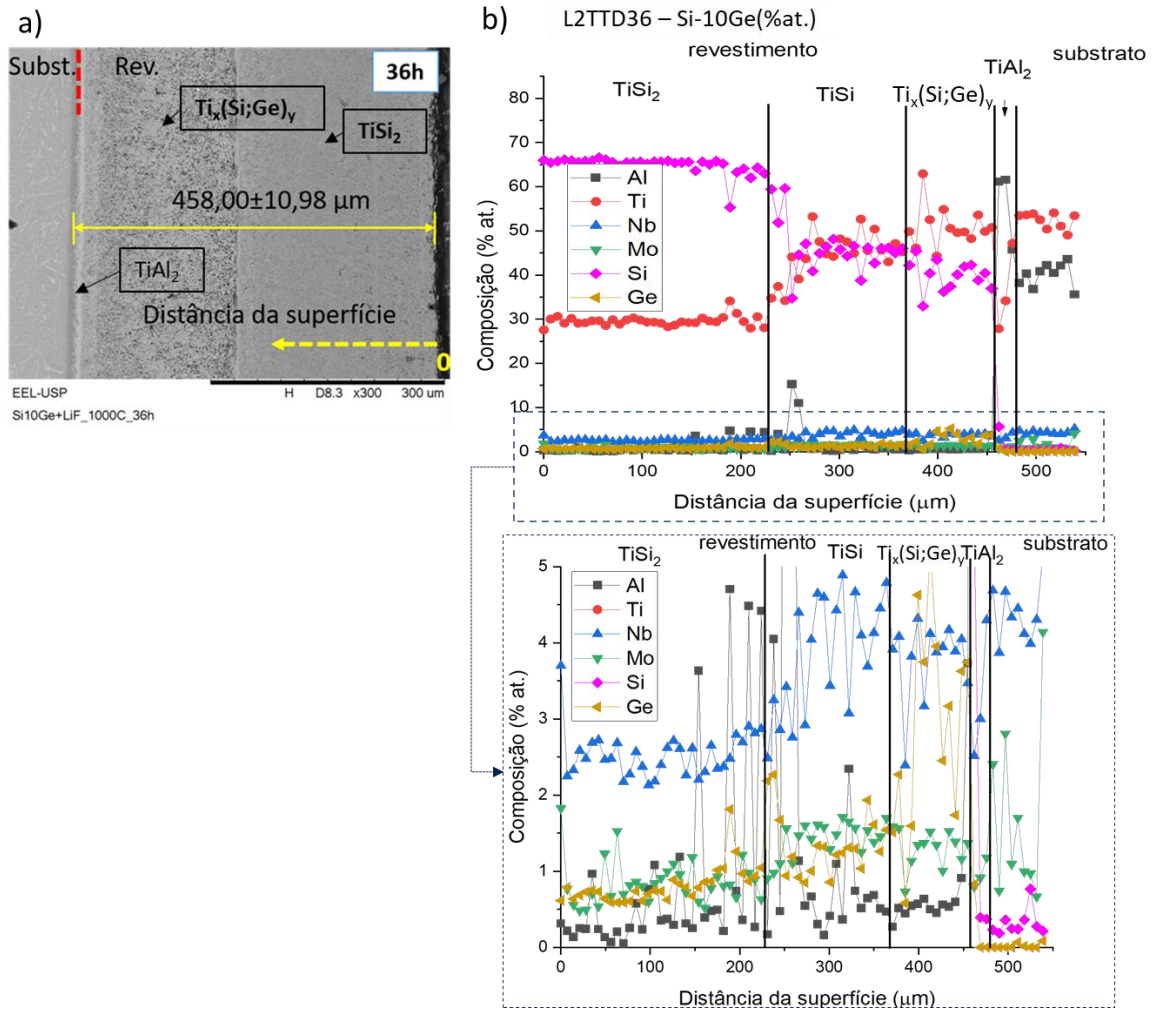
Figura 51- Diagrama de fases ternário do sistema Ti-Al-Si em plano isotérmico de 1200 °C, indicando a transição da liga TiAl para Ti_xSi_y



Fonte: Adaptado de *American Society for Metals Internacional* – nº 1300217 - Perrot (2006).

A Figura 52 mostra o gráfico do perfil composicional da seção transversal do cupom L2TTE36. Verifica-se que há presença do Si com um patamar elevado de concentração atômica, cerca de 65 %at., indicativo de se tratar da fase $TiSi_2$ conforme previsto no diagrama ternário do sistema Ti-Al-Si. Na parte do revestimento que compreende a faixa da distância da superfície de 250 a 375 μm , tem-se uma outra camada com composições atômicas de fase $TiSi$. E na interface revestimento/substrato se observa as fases $Ti_xSi_y/TiAl_2$. O germânio aparece com uma concentração atômica variando aproximadamente de 0,5 a 5%at. no revestimento, faixa próxima da concentração atômica de germânio observada por Cockeram e Rapp (1995) ao depositar Si dopado com germânio na superfície dos seus substratos de titânio comercial puro e ligas de TiAl, onde resultou na concentração de 2 a 7 %at.. Elementos da composição do substrato (Al, Nb, Mo) também podem estar dissolvidos no revestimento como visualizado na ampliação da parte inferior do gráfico de composição da Figura 52. Essas concentrações podem ocorrer a partir do fluxo de difusão dos elementos volatilizados como o Al da fase $TiAl_3$, transportado pelas camadas porosas do revestimento (MUNRO; GLEESON, 1996).

Figura 52 - Micrografia da seção transversal do cupom revestido L2TTE36 (a) e gráfico do perfil composicional do revestimento (b)



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 16 mostra as 13 medidas da espessura dos revestimentos dos cupons L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTE36. Todas as medidas foram realizadas nas micrografias com ampliações de 300x dentro do próprio programa do MEV. Comparando-se os valores dos desvios padrões das médias das espessuras dos revestimentos da Tabela 15 e 16 com os encontrados no processo de aluminização (Tabelas 12, 13 e 14), percebe-se que os desvios padrões dos revestimentos de silicetos são relativamente mais altos, possíveis respostas para esses valores estão no mecanismo de crescimento da interface revestimento/substrato, sendo gerado uma interface não planar e na complexidade do processo de difusão do Si formando camadas não uniformes.

Tabela 16 - Medidas das espessuras dos revestimentos dos cupons L2TTE9, L2TTE16, L2TTE25 e L2TTE36

Tempos de revestimentos	L2TTE9	L2TTE16	L2TTE25	L2TTE36
Medida	Espessuras (μm)			
1	255,00	306,00	404,00	441,00
2	263,00	306,00	398,00	446,00
3	266,00	295,00	393,00	452,00
4	260,00	300,00	377,00	446,00
5	263,00	300,00	385,00	449,00
6	258,00	300,00	372,00	452,00
7	258,00	295,00	367,00	457,00
8	260,00	290,00	372,00	462,00
9	263,00	295,00	369,00	468,00
10	258,00	292,00	383,00	470,00
11	250,00	292,00	383,00	470,00
12	255,00	298,00	377,00	471,00
13	258,00	292,00	378,00	470,00
Média	259,00	297,00	381,00	458,00
Desvio padrão	4,24	5,21	11,28	10,98

Fonte: Autoria própria.

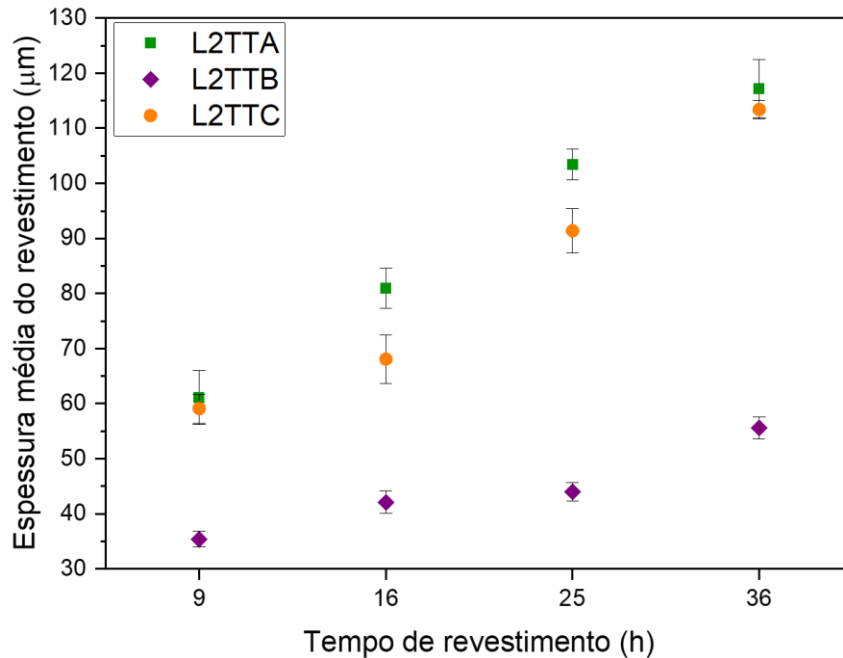
5.4 Cinética de crescimento dos revestimentos

5.4.1 Cinética de crescimento dos revestimentos dos grupos de cupons L2TTA, L2TTB e L2TTC

A Figura 53 mostra o gráfico plotado das mensurações médias das espessuras dos revestimentos extraídas das Tabelas 12, 13 e 14 em função do tempo de processo HAPC. Observa-se que todas as espessuras médias seguiram um comportamento crescente à medida que se tem tempos maiores do processo de revestimento. Os cupons dos grupos L2TTA e L2TTC apresentaram espessuras médias do revestimento mais próximas e superiores em comparação com as dos cupons do grupo L2TTB, resultado termodinamicamente esperado, pois as espessuras maiores estão relacionadas com a atividade química próxima a uma unidade do alumínio, resultante do preparo do cimento ter sido feito se utilizando

da mistura de pós dos elementos puros como doadores na composição do cimento, representando um processo de revestimento de alta atividade.

Figura 53 – Espessuras médias do revestimento em função do tempo para os cupons dos grupos L2TTA, L2TTB e L2TTC



Fonte: Autoria própria.

Para inferir um comportamento para curva (por ex.: linear, parabólica ou cúbica) das variações de espessuras do revestimento em função do tempo do processo HAPC, foi realizado um estudo baseado na equação geral proposta por Kofstadt (1988) descrita na Equação 16. Nessa averiguação, partiu-se do pressuposto que a evolução da espessura do revestimento em função do tempo não tem relação com o tipo de cinética ou leis termodinâmica que governam o processo de deposição. Essas considerações são necessárias para evitar equívocos na interpretação do tipo cinético que rege o processo, a exemplo, espera-se um comportamento aparentemente linear no crescimento do revestimento ao observar a Figura 53.

$$\Delta x^n = k * t \quad (16)$$

Onde:

Δx = espessura da camada de revestimento (μm);

n = ordem cinética da reação;

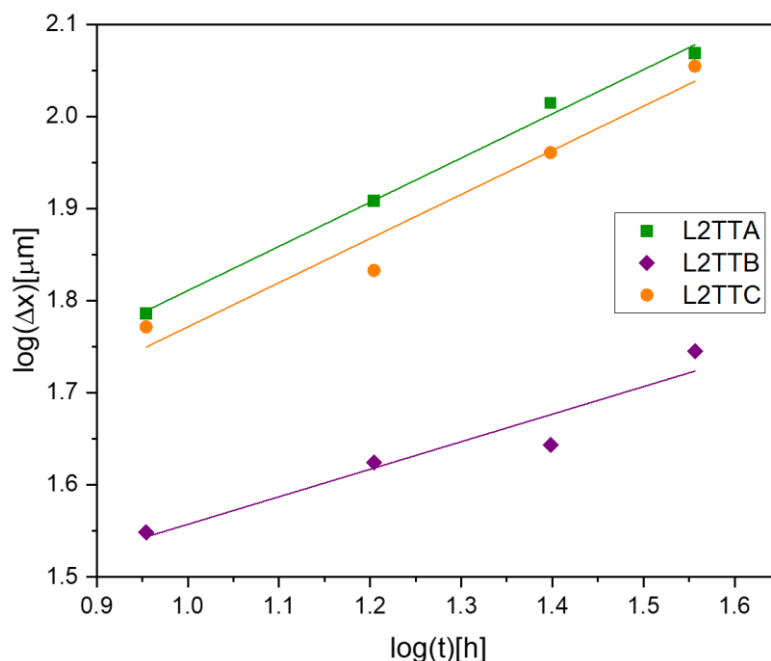
t = tempo correspondente;

Ao aplicar o logaritmo de base dez em ambos os lados da Equação 16, obtêm-se a sua linearização descrita pela Equação 17 e, a partir disso, consegue-se extrair o seu coeficiente angular da reta que corresponde a ordem cinética da reação “ n ”. Desse modo, baseado nos seus valores, a ordem cinética pode ser classificada como linear ($n = 1$), parabólica ($n = 2$) ou cúbica ($n = 3$). A letra C da Equação 17 representa uma constante arbitrária.

$$\log(\Delta x) = n^{-1} * \log(t) + C \quad (17)$$

A Figura 54 mostra os perfis da linearização das espessuras médias dos revestimentos $\log(\Delta x)$ pelos tempos $\log(t)$, para os cupons dos grupos L2TTA, L2TTB e L2TTC, que foram revestidos no processo HAPC nos tempos de 9, 16, 25 e 36 horas à 1000 °C. Os valores da ordem cinética correspondente a cada agrupamento de cupons estão expostos na Tabela 17, com os seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2). Com isso, os cupons revestidos no processo entendido como de baixa atividade (elementos doadores do tipo B) apresentaram um valor de “ n ” próximo a 3, indicando uma ordem cinética cúbica. Para os 2 grupos de cupons que foram revestidos em processo de alta atividade (elementos doadores A e C), foram obtidos valores de “ n ” próximo a 2, classificando os seus crescimentos de revestimento com um comportamento parabólico. Todos os valores do coeficiente de correlação apresentados na Tabela 17 ficaram próximos a 1, indicando que os dados experimentais tiveram um bom ajuste da curva.

Figura 54 – Perfil logarítmico da variação das espessuras dos revestimentos em função dos tempos para os grupos L2TTA, L2TTB e L2TTC



Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Valores da ordem cinética determinada pelo ajuste logarítmico na base 10 dos revestimentos por aluminização método HAPC

Grupo dos cupons	Elementos doadores	Ordem cinética (n)	Correlação (R ²)
L2TTA	Al-13Hf (%at.)	2,1	0,99
L2TTB	Al-22Hf (%at.)	3,3	0,88
L2TTC	Al-10Y ₂ O ₃ (%mol)	2,1	0,99

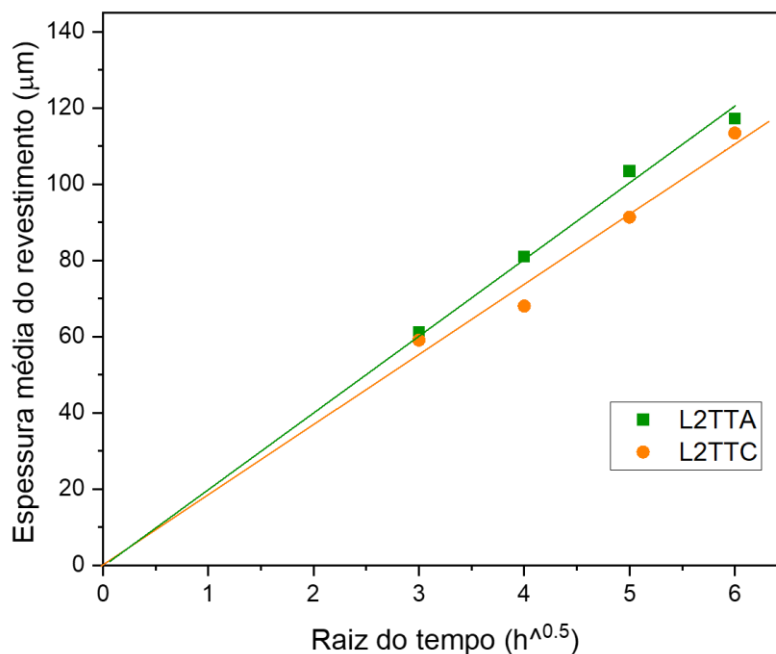
Fonte: Autoria própria.

Agora, assumindo-se que o mecanismo de formação das camadas de revestimento do processo HAPC aconteçam pela difusão das espécies no estado sólido, espera-se que a espessura do revestimento deva seguir uma lei parabólica, enquadrando-se para o cálculo as amostras do grupo L2TTA e L2TTC que apresentaram “n=2”. Com isso, é possível determinar a constante parabólica de crescimento do revestimento a partir da Equação 18. Para esse estudo da determinação do perfil da constante parabólica (k_p) é necessário considerar um tempo inicial igual a 0 para uma espessura de revestimento com valor nulo ($\Delta x=0$). A Figura 55 mostra o gráfico da variação da espessura média do revestimento pela raiz quadrada do tempo das amostras associada a ordem cinética “n=2” dos

processos de aluminização via HAPC. Na Tabela 18 são mostradas as constantes de velocidade parabólicas (k_p) calculadas para o grupo de cupons L2TTA e L2TTC, bem como os seus respectivos coeficientes de correlação “ R^2 ” próximos a uma unidade.

$$\Delta x^2 = k_p * t \quad (18)$$

Figura 55 – Perfil linearizado da cinética de crescimento parabólico dos revestimentos em função da raiz do tempo para as amostras do grupo L2TTA e L2TTC



Fonte: Autoria própria.

Tabela 18 – Constante de crescimentos parabólicos da camada de revestimento dos grupos de cupons L2TTA e L2TTC

Grupo dos cupons	Elementos doadores	Inclinação ($\mu m x h^{-0.5}$)	k_p ($cm^2 x s^{-1}$)	Correlação (R^2)
L2TTA	Al-13Hf (%at.)	20,08±0,28	1.10x10 ⁻⁹	0,99
L2TTC	Al-10Y ₂ O ₃ (%mol)	18,45±0,46	1.00x10 ⁻⁹	0,99

Fonte: Autoria própria.

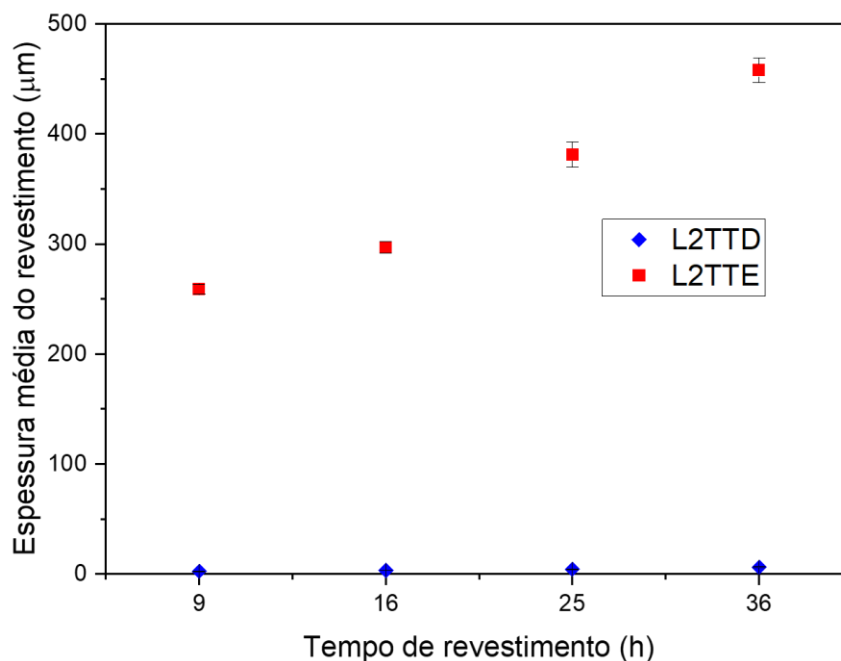
Os valores das constantes de crescimento parabólicas calculados mostraram que a taxa de velocidade de crescimento dos revestimentos para a difusão TiAl/Al são próximos aos valores de resultados encontrados por autores como Munro e Gleesson (1996) e Zhou *et al.* (2003). Munro e Gleesson (1996) obtiveram um k_p igual a $1,11 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nas camadas de difusão $\text{TiAl}_2/\text{TiAl}_3$ formado pela deposição de alumínio puro à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ na superfície de substratos $\gamma\text{-TiAl}$, com tempos variando de 0 a 10 horas. Zhou *et al.* (2003) investigaram a deposição de alumínio puro em 3 tipos de substrato (TiAl puro; $\text{TiAl}+\text{Nb}$ e $\text{TiAl}+\text{Cr}$), tendo como resultado k_p global igual a $1,85 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para camadas também de $\text{TiAl}_2/\text{TiAl}_3$, formadas por processo de deposição a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por tempos de 0 a 6 horas. Embora não tenha sido realizado cálculos de k_p individualizados para cada camada dos revestimentos (TiAl_2 e TiAl_3), nota-se nas micrografias correspondentes as amostras de aluminização (Fig. 34, Fig. 37 e Fig. 40) que as espessuras das camadas TiAl_3 apresentaram maiores espessuras quando comparadas com as camadas TiAl_2 , tendo, portanto, uma taxa de difusão mais lenta na interface $\text{TiAl}_2/\text{TiAl}_3$. Em seus resultados, Munro e Gleesson (1996) e Zhou *et al.* (2003) mostraram que as espessuras associadas a cada camada estão associadas a difusividade do Al sobre as mesmas, sendo k_p menores nos pares de difusão $\text{TiAl}_2/\text{TiAl}$ e k_p maiores para $\text{TiAl}_3/\text{TiAl}$.

5.4.2 Cinética de crescimento dos revestimentos dos grupos de cupons L2TTD e L2TTE

A mesma abordagem do estudo cinético do crescimento dos revestimentos para os grupos de cupons L2TTA, L2TTB e L2TTC foram aplicadas para os L2TTD e L2TTE, permanecendo o processo no mesmo patamar de temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e nos tempos de 9, 16, 25 e 36 horas, sendo diferenciado apenas pelos seus elementos doadores adicionados no cimento para siliconização que, partiram de ligas binárias Si modificado com B e Si dopado com Ge. Portanto, a Figura 56 mostra um gráfico que correlaciona as espessuras médias do revestimento com os tempos de processamento dos dados extraídos das Tabelas 15 e 16. Em ambas as situações, os revestimentos tiveram espessuras médias crescente conforme expostos a tempos maiores de deposição. Observa-se que, os processos de

revestimento envolvendo elementos doadores Si-B tiveram espessuras médias finas devido ao boro de titânio formar uma espécie de barreira para o crescimento do revestimento. Para o grupo de cupons revestidos com Si-Ge, houve o crescimento acentuado das espessuras médias, associada a formação de várias camadas de silicetos de titânio e ao germânio ser um elemento que se dissolve facilmente na presença de Ti e Si, o não impedindo assim, o crescimento do revestimento.

Figura 56 - Espessuras médias dos revestimentos em função do tempo para os cupons dos grupos L2TTD e L2TTE

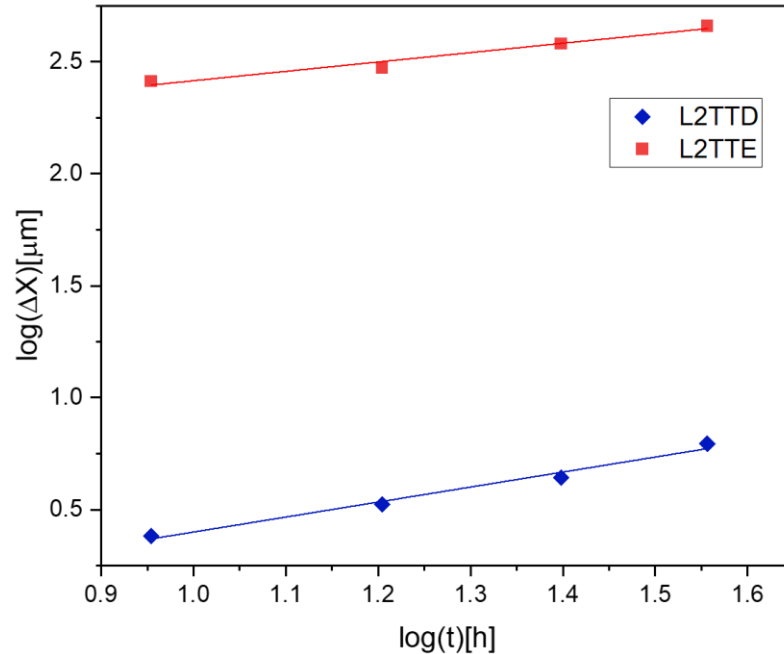


Fonte: Autoria própria.

A Figura 57 mostra o gráfico da variação da espessura do revestimento $\log(\Delta x)$ em função do tempo de processo de deposição $\log(t)$. Os coeficientes angulares da reta linearizada que correspondem a ordem cinética da reação “n” são mostradas na Tabela 19 juntamente com o coeficiente de correlação (R^2). O valor de “n” próximo a 2 encontrado para o grupo dos cupons L2TTE depositados com Si-Ge, mostra que a curva apresenta um comportamento parabólico. A cinética de crescimento do revestimento dos cupons L2TTD depositado com Si-B apresentou valor de $n = 1,5$, ou seja, próximo de um comportamento linear ($n = 1$) e parabólico ($n = 2$). Então, inferiu-se que seria mais coerente o comportamento ser interpretado como parabólico, sendo o critério adotado para desempate a premissa de que se

espera esse tipo de ordem cinética quando a deposição ocorre por difusão em estado sólido.

Figura 57 - Perfil logarítmico da variação das espessuras dos revestimentos função dos tempos para os grupos L2TTD e L2TTE



Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 - Valores da ordem cinética determinada pelo ajuste logarítmico na base 10 dos revestimentos via siliconização método HAPC

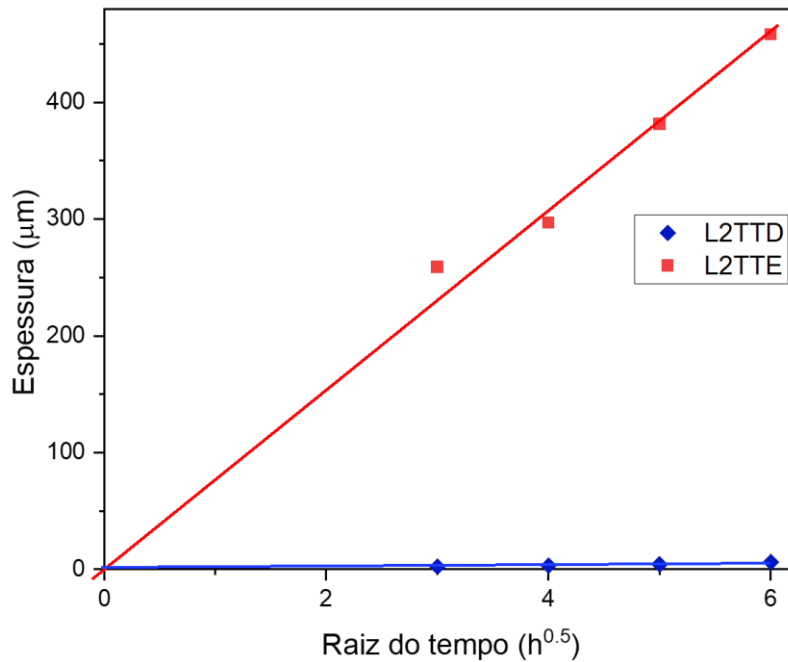
Grupo dos cupons	Elementos doadores	Ordem cinética (n)	Correlação (R ²)
L2TTD	Si-10B (%at.)	1,5	0,98
L2TTE	Si-10Ge (%at.)	2,4	0,96

Fonte: Autoria própria.

Adiante, na Figura 58 está representada a curva linearizada para extração da constante parabólica de crescimento dos revestimentos dos cupons L2TTD e L2TTE. Os valores obtidos dessas constantes (k_p) estão expostos na Tabela 20. Os cupons L2TTD e L2TTDE apresentaram valores de k_p com diferentes grandezas, 10^{-12} e $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esses valores indicam que houve um crescimento mais acelerado do revestimento com Si-Ge em comparação aos de Si-B. Tal fato pode ter ocorrido devido as barreiras de crescimento dos revestimentos com Si-B impostas pela formação de boretos de titânio. Cockeram e

Rapp (1995) investigaram a constante de crescimento dos revestimentos de Si puro na superfície de um substrato de Ti comercial puro, na ocasião, foram obtidos valores de k_p da ordem de 10^{-11} , 10^{-10} e 10^{-10} cm^2s^{-1} , para as temperaturas de 950, 1050 e 1150 °C, respectivamente.

Figura 58 - Perfil linearizado da cinética de crescimento parabólico dos revestimentos em função da raiz do tempo para as amostras do grupo L2TTD e L2TTE



Fonte: Autoria própria.

Tabela 20 - Constante de crescimentos parabólicos da camada de revestimento dos grupos dos cupons L2TTD e L2TTE

Grupo dos cupons	Elementos doadores	Inclinação ($\mu\text{m}xh^{-0.5}$)	k_p ($\text{cm}^2_x\text{s}^{-1}$)	Correlação (R^2)
L2TTD	Si-10B (%at.)	0.93 ± 0.05	2.36×10^{-12}	0,98
L2TTE	Si-10Ge(%at.)	76.81 ± 1.88	1.61×10^{-8}	0,99

Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES

- *Produção e caracterização microestrutural do substrato*

A liga γ -TiAl foi reproduzida com sucesso em laboratório com composição global Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.). A caracterização microestrutural dos substratos por DRX e MEV/EDS, tanto dos cupons em seu estado bruto de fusão (L2AC) quanto pós-tratamento térmico (L2TT), revelaram a presença das três fases tipicamente presentes: α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl e (α ; β)-Ti.

- *Simulação termodinâmica para o estudo do mecanismo de deposição*

No estudo da estabilidade termodinâmica dos sais ativadores, foi possível verificar que os sais BaCl₂.2H₂O e LiF possuem instabilidade suficiente em temperaturas de 1000 °C para formação de espécies gasosas disponíveis para as reações acontecerem. Os cálculos termodinâmicos, para os elementos doadores Al-Hf e Al-Y mostraram que o AlCl_(g) é a principal espécie gasosa transportadora de Al. A codeposição dos elementos Hf e Y, foi possibilitada pelos vetores HfCl_{3(g)}, HfCl_{2(g)} e YCl_{3(g)}. A decomposição térmica do BaCl₂.2H₂O geraram as espécies gasosas H_{2(g)} e HCl_(g) que poderiam ser prejudiciais ao processo, mas, com base nas caracterizações microestruturais, esses gases participam apenas na fixação da pressão interna do reator. A análise termodinâmica dos processos de siliconização mostraram que as espécies gasosas transportadoras de Si são representadas pelos Si_xF_{y(g)}, sendo o SiF_{4(g)} o principal vetor de transporte. Para a codeposição dos elementos B e Ge, o equilíbrio químico das pressões parciais prevê as espécies gasosas de BF_{x(g)} e GeF_{x(g)} como responsáveis por transportar os elementos até o substrato. Algumas espécies gasosas de fluoretos de alumínio e de titânio aparecem com pressões parciais significativas, porém, de acordo a energia livre de Gibbs, essas espécies não contribuem para as reações de troca espontânea.

- *Caracterização do revestimento por aluminização via HAPC*

As camadas dos revestimentos formadas foram compostas por duas fases, TiAl₃ e TiAl₂. As espessuras médias dos revestimentos dos cupons variaram de forma crescente em função do aumento do tempo do processo de revestimento: grupo L2TTA - as espessuras médias variaram de 61,11 μ m para tempos de revestimento de 9 horas e 117,17 μ m para 36 horas de duração; grupo L2TTB - as espessuras médias variaram de 35,37 μ m a 55,61 μ m, para os tempos de revestimento de 9 a

36 horas, respectivamente e grupo L2TTC - formaram espessuras médias iniciando em 59,09 μm para tempos de revestimento de 9 horas e 113,39 μm no tempo de 36 horas. Com relação as características metalúrgicas dos revestimentos, considera-se que se formaram camadas densas, uniformes e livre de falhas. Os estudos do perfil composicional atômico de cada grupo de cupons mostraram valores indicando a presença dos seus respectivos elementos de codeposição Hf e Y, mesmo de modo disperso nas fases das camadas ou em pequenos picos com concentrações próximas a zero. Foi observado um crescimento parabólico do revestimento para os cupons L2TTA e L2TTC. Para os cupons L2TTB, determinou-se que o crescimento seguiu um comportamento cúbico, possivelmente associado a redução da atividade do Al.

- *Caracterização do revestimento por siliconização via HAPC*

A caracterização microestrutural dos revestimentos depositados por Si-B e Si-Ge se mostraram de baixa qualidade metalúrgica. Para o grupo L2TTD foram identificadas as fases TiSi_2 e TiB_2 . O perfil composicional atômico mostrou certa depleção do Ti na composição do substrato, provavelmente provocado pela baixa solubilidade do Si no substrato $\gamma\text{-TiAl}$. As camadas formadas são aparentemente aderentes e sem porosidade, porém, apresentaram algumas falhas como lascamento e trincas. As espessuras médias dos revestimentos variaram de 2,41 a 6,24 μm , para tempos entre 9 a 36 horas. Os cupons do grupo L2TTE tiveram um revestimento multicamadas, tendo em sua extensão fases de Ti_xSi_y . O perfil composicional do revestimento mostrou que o Ge está dissolvido nas camadas do revestimento, por ser um elemento altamente solúvel conforme visto nos diagramas de fases Ti-Ge e Si-Ge. A presença da fase de Ti_5Ge_3 , pode ter ocorrido devido a uma reação eutetóide do tipo $\text{Ti}(\beta) \rightarrow \text{Ti}(\alpha) + \text{Ti}_5\text{Ge}_3$. Quanto as suas características físicas, as camadas formadas apresentaram rachaduras longitudinais entre a interface das camadas e alta porosidade. As espessuras médias dos revestimentos Si-Ge foram de 259,00 μm para o tempo mínimo de duração a 458 μm para o tempo máximo de revestimento. A siliconização de ambos grupos de cupons L2TTD e L2TTE seguiram um comportamento de crescimento do tipo parabólica em um processo de baixa atividade química do alumínio. Esse comportamento parabólico é o normalmente esperado quando se considera que o processo de revestimento aconteça por uma difusão no estado sólido.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar os resultados do presente trabalho, seria interessante a realização de futuros testes de oxidação pseudoisotérmico e de oxidação cíclica nas amostras revestidas pelo processo de codeposição com elementos doadores Al-Hf, Al-Y, Si-B e Si-Ge, sendo preparados também cupons revestidos com Al puro e Si puro, a fim de comparar o efeito da codeposição dos elementos traços para a melhora das suas respectivas resistências a oxidação e corrosão.

Efetuar os estudos cinéticos de oxidação térmica para analisar o crescimento da camada oxida formada de Al_2O_3 e SiO_2 .

REFERÊNCIAS

APPEL, F.; PAUL, J. D. H.; OEHRING, M. **Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

BERTHOD, P. Microstructures and metallographic characterization of superalloys. **Journal of Material science and Technology Research**, v. 6, p. 38–52, 2019.

BESMANN, T. M. **SOLGASMIX-PV, A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems**. Springfield, Virginia: Oak Ridge National Laboratory, 1977.

BEWLAY, B. P. *et al.* The Science, Technology, and Implementation of TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines. **MRS Proceedings**, v. 1516, p. 49–58, 2013.

BIANCO, R.; HARPER, M. A.; RAPP, R. A. Codepositing elements by halide-activated pack cementation. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 43, n. 11, p. 68–73, 1991.

BRAUN, R. *et al.* Effect of intermetallic coatings on the tensile properties of a γ -TiAl based TNM alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 699, p. 118–127, 2017.

CHAIA, N. *et al.* Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 389, p. 125675, 2020.

CLEMENS, H.; MAYER, S. Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 15, n. 4, p. 191–215, 2013.

COCKERAM, B. V. Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method. **Surface and Coatings Technology**, v. 76–77, p. 20–27, 1995.

COCKERAM, B. V.; RAPP, R. A. Oxidation-resistant boron- and germanium-doped silicide coatings for refractory metals at high temperature. **Materials Science and Engineering: A**, v. 192–193, p. 980–986, 1995.

DAHAR, M. S.; TAMIRISAKANDALA, S. A.; LEWANDOWSKI, J. J. Fatigue crack growth and fracture behavior of as-cast Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (TNM) compared to Ti-48Al-2Nb-2Cr (4822). **Intermetallics**, v. 91, p. 158–168, 2017.

DAHAR, M. S.; TAMIRISAKANDALA, S. A.; LEWANDOWSKI, J. J. Evolution of fatigue crack growth and fracture behavior in gamma titanium aluminide Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (TNM) forgings. **International Journal of Fatigue**, v. 111, p. 54–69, 2018.

DE LA FUENTE, M. M. Optimización del trabajo en un ciclo Brayton con irreversibilidades. **Revista Ingeniería**, v. 22, n. 1, p. 69–81, 2012.

DEWANGAN, R. *et al.* Gas turbines blades-a critical review of failure on first and second stages. **Internacional Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research**, v. 4, n. 1, p. 216–223, 2015.

DJANARTHANY, S.; VIALA, J.-C.; BOUIX, J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 72, n. 3, p. 301–319, 2001.

FIORIN, B. DE O. **Efeito da composição e da sinterização na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas Ti-Si-B**. 2018. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2018.

GALETZ, Mathias C. Coatings for superalloys. **Superalloys**. London, UK: InTechOpen, 2015. p. 277-298.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GLÓRIA, R. F. *et al.* Aluminide coating on Mar-M246 nickel superalloy by halide activated pack cementation (HAPC). **Surface and Coatings Technology**, v. 411, p. 126999, 2021.

GRÜTERS, J.; GALETZ, M. C. Influence of thermodynamic activities of different masteralloys in pack powder mixtures to produce low activity aluminide coatings on TiAl alloys. **Intermetallics**, v. 60, p. 19–27, 2015.

HARO RODRÍGUEZ, M. V. **Desarrollo de intermetalicos TiAl mediante técnicas**

pulvimetalúrgicas convencionales y de alta densificación (Spark Plasma Sintering). 2015. 97p. Tesis (Máster en Ingeniería Mecánica y de Materiales) - Universitat Politècnica de València, València, 2015.

HOOD, R. **The machinability of a gamma titanium aluminide intermetallic**. 2010. 318p. Thesis (Doctor of Physical School of Mechanical Engineering) - University of Birmingham, Birmingham, 2010.

HOSODA, H. *et al.* Phase Reactions of Al-Ti-B Ternary and Al-Ti-B-O Quaternary Systems for Al-based Metal Matrix Composites. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALUMINIUM ALLOYS**, 12., 2010. Proceedings

KOFSTAD, P. High temperature corrosion. **London: Elsevier Applied Science Publishers**, 1988.

KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. **Journal Metals**, v. 506, n. 8, p. 1-41, 2018

KUNG, S. C.; RAPP, R. A. Analyses of the gaseous species in halide-activated cementation coating packs. **Oxidation of metals**, v. 32, n. 1, p. 89–109, 1989.

KUZNETSOV, A. V. *et al.* Thermodynamic Modeling and Experimental Study of Phase Transformations in Alloys Based on γ -TiAl. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 58, n. 5–6, p. 259–267, 2016.

LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and kinetics of pack aluminide coating formation on IN-100. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1051–1064, 1974.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium alloys: Fundamentals and Applications**. 2nd ed. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

LI, H. Y. *et al.* Experimental Study on the ECM and PECM of Pressed and Casted γ -TiAl Alloys for Aero Engine Applications. **Procedia CIRP**, v. 68, p. 768–771, 2018.

LIN, C. *et al.* Analysis of the effect of alloy elements on allotropic transformation in titanium alloys with the use of cohesive energy. **Computational Materials Science**, v. 111, p. 41–46, 2016.

LIN, H. *et al.* Effect of Al Y gradient coating on hot corrosion resistance of γ -TiAl

alloy at different temperatures. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 868–875, 2019.

LÖBER, L. *et al.* Selective laser melting of a beta-solidifying Ti-Nb-B1 titanium aluminide alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 9, p. 1852–1860, 2014.

MARTINS, L. DE S. **Análise da maquinabilidade de aluminetos de titânio**. 2017. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, 2017.

MUNRO, T. C.; GLEESON, B. The deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl using the halide-activated pack cementation method. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 12, p. 3761–3772, 1996.

NIEMEYER, T. C. *et al.* Atrito interno em baixa temperatura para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr usadas como biomaterial. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, v. 25 n.2, p. 89–91, 2006.

PANDEY, B. K. Engine Innovations. **SP'S AIRBUZ: An exclusive magazine on civil aviation from India**, v. 10, n. 5, p. 36, 2017.

PEREIRA, L. X.; BENEGRÁ, M. Revestimentos alternativos para palheta de turbinas resistentes à oxidação. *In*: **SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 5., 2011, v. 1, p. 359–378.

PERROT, P. Aluminium–silicon–titanium. **Chapter in Landolt-Bernstein New Series IV, 11A4**, p. 1–15, 2006.

PERRUT, M. *et al.* High temperature materials for aerospace applications: Ni-based superalloys and γ -TiAl alloys. **Comptes Rendus Physique**, v. 19, n. 8, p. 657–671, 2018.

PINTO, G. R. R. **Caracterização de ligas à base de titânio com adição de Nb, Zr, Pd para finalidades biomédicas**. 2005. 72p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

RAMOS, A. S. **Determinação da seção isotérmica a 1250°C projeção liquidus e da do sistema Ti-Si-B na região delimitada por 100% Ti-80% Si-80% B**. 2001. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia

Química de Lorena, Lorena, 2001.

REZENDE, M. C. Fractografia de Compósitos Estruturais. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. E4–E11, 2007.

SCHUSTER, J. C.; PALM, M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 27, n. 3, p. 255–277, 2006.

SHEIKH, S. *et al.* Forming protective alumina scale for ductile refractory high-entropy alloys via aluminizing. **Intermetallics**, v. 123, p. 106838, 2020.

SILVA, P. R. S. A. **Estudo da difusão entre a fase intermetálica gama-TiAl e Fe/Aço**. 2015. 125p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2015.

SMITH, W. F. **Structure and Properties of Engineering Alloys**. 2nd. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1993. (Series in materials science and engineering).

STERN, K. H. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**. 1st. ed. London, UK: Chapman & Hall: Springer Science & Business Media, 1996.

SVECHNIKOV, V. N. Equilibrium diagram of the titanium-silicon system: Diagrammy Sostoyaniya Metallicheskih Sistem. *In: MATERIALY VSESOYUZNOGO SOVESHCHANIYA PO DIAGRAMMAM SOSTOYANIYA*, 4., 1971, Moscow, p. 129–135.

WU, X. Review of alloy and process development of TiAl alloys. **Intermetallics**, v. 14, n. 10–11, p. 1114–1122, 2006.

XIANG, Z. D.; DATTA, P. K. Conditions for pack codeposition of Al and Hf on nickel-base superalloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 1, p. 95–102, 2004.

XIANG, Z. D.; ROSE, S. R.; DATTA, P. K. Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on γ -TiAl by the pack cementation process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 2, p. 482–489, 2003.

YANG, Z. *et al.* Oxidation Behavior of Al-Y Coating on γ -TiAl at 900°C. **Revista Matéria**, v. 24, n. 1, p. 8, 2019.

YU, W. *et al.* Study of yttrium and cerium on the oxidation resistance of silicide

coatings prepared on Ti-6Al-4V alloy by pack-cementation process. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 2, p. 221–226, 2015.

ZAREMBO, S. *et al.* Vaporization thermodynamics and heat capacities of Ti_5Ge_3 and Ti_6Ge_5 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 306, n. 1–2, p. 78–86, 2000.

ZHOU, C. *et al.* A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 341, n. 1, p. 169–173, 2003.